

Herstellung und Charakterisierung perowskitischer Katalysatoren zur Nachverbrennung organischer Komponenten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Simon Zühlke
aus Fridingen an der Donau

Tag des Kolloquiums: 12. April 1999
Referent: Prof. Dr. H.-G. Lintz
Korreferent: Prof. Dr. R. Reimert

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Literaturübersicht	5
2.1 Kristallstruktur der Perowskite	5
2.2 Verwendung und Eigenschaften der Perowskite	8
2.2.1 Perowskite als Funktionskeramiken	8
2.2.2 Perowskite als Katalysatoren	9
2.3 Verfahren zur Herstellung der Perowskite	16
2.4 Herstellung von katalytisch aktiven Extrudaten	21
3 Katalysatorherstellung	23
3.1 Präparation und Charakterisierung der perowskitischen Aktivkomponente	
LaMnO ₃	23
3.1.1 Tropfenpyrolyse	23
3.1.2 Eintrocknen und Kalzinieren der Ausgangslösung	28
3.1.3 Vergleich der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Aktiv-	
komponenten	30
3.2 Katalysatorformgebung	33
3.2.1 Herstellung von Katalysatorgranulaten	34
3.2.2 Herstellung von Schalenkontakten	34
3.2.3 Herstellung von Extrudaten	35
4 Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Katalysatoren	40
4.1 Ermittlung der mechanischen Festigkeit	40
4.1.1 Schalenkatalysatoren	40
4.1.2 Extrudate	40
4.2 Ermittlung der katalytischen Eigenschaften	41
4.2.1 Anlage mit Integralreaktor	42
4.2.2 Anlage mit Zapfstellenreaktor	42
4.3 Auswertung der reaktionskinetischen Messungen	44
4.3.1 Bilanz und Definitionen	44
4.3.2 Modellierung des Reaktionsgeschehens	47
4.3.3 Bestimmung der kinetischen Parameter	48
5 Mechanische Festigkeit der perowskitischen Katalysatoren	50
5.1 Resistenz der Schalenkatalysatoren gegenüber Abrasion	50
5.2 Festigkeit der Extrudate gegenüber Druckbeanspruchung	51
5.2.1 Perowskitische Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid ...	51
5.2.2 Perowskitische Extrudate	53

6 Eigenschaften der perowskitischen Katalysatoren bei der Oxidation von Aceton	55
6.1 Vorversuche zur Bestimmung der katalytischen Aktivität.....	55
6.1.1 Einfluß der Herstellungsbedingungen bei der Tropfenpyrolyse	55
6.1.2 Einfluß des Formgebungsprozesses der Extrusion.....	57
6.2 Reaktionskinetische Messungen	58
6.2.1 Kinetik der Oxidation von Aceton an LaMnO_3	58
6.2.2 Katalytische Eigenschaften der perowskitischen Schalenkontakte	62
6.2.3 Katalytische Eigenschaften der perowskitischen Extrudate	64
7 Vergleich der Katalysatoren im Hinblick auf eine praktische Anwendung bei der Abluftreinigung	70
8 Zusammenfassung	74
9 Anhang	76
9.1 Experimentelle Vorgehensweise.....	76
9.1.1 Präparation und Charakterisierung der Aktivkomponenten	76
9.1.2 Katalysatorformgebung.....	78
9.1.3 Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren.....	81
9.1.4 Gasanalyse	84
9.2 Charakterisierung der perowskitischen Extrudate	86
9.2.1 Ergebnisse hinsichtlich der Morphologie	86
9.2.2 Ergebnisse hinsichtlich der Kristallstruktur	87
9.3 Reaktionstechnische Untersuchungen.....	88
9.3.1 Abschätzung von Stofftransporteinflüssen	88
9.3.2 Abschätzung von Wärmetransporteinflüssen	95
9.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die Oxidation von Aceton an LaMnO_3	98
9.3.4 Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton an LaMnO_3	99
9.4 Häufig verwendete Formelzeichen und Symbole	100
10 Literaturverzeichnis	102

1 Einleitung und Problemstellung

Perowskitische Oxide mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 weisen eine große Bandbreite an Charakteristika auf. Dies kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß über 90% der metallischen Elemente des Periodensystems eine stabile, perowskitische Oxidstruktur bilden können [1]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch partielle Substitution der Kationen auf den Positionen A und B des perowskitischen Kristallgitters Multikomponenten-Oxide mit unterschiedlichen und ansonsten unüblichen Oxidationszuständen herzustellen. Dadurch lassen sich die Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, das Ab- und Desorptionsvermögen sowie das Redox-Potential dieser Materialien gezielt verändern. Perowskite mit Lanthan auf der A-Position (Summenformel $LaBO_3$ mit $B = Mn, Co, Fe, Ni, Cr$) nehmen aufgrund interessanter und nützlicher Eigenschaften einen prominenten Platz unter den ternären Mischoxiden ein. So wird $LaMnO_3$ erfolgreich als Katalysator für die Oxidation halogenierter und nichthalogener, flüchtiger, organischer Substanzen (Volatile Organic Compounds, VOC) in industriellen Abgasen verwendet [2-4]. Perowskitische Oxide weisen gegenüber den alternativ bei der katalytischen Oxidation eingesetzten Edelmetallen eine höhere thermische als auch chemische Stabilität auf und sind zudem kostengünstiger.

Die katalytische Oxidation von organischen Substanzen an perowskitischen Oxiden wurde in grundlegender Weise zuerst von R.J.H. VOORHOEVE im Jahre 1977 untersucht. Er stellte während der Totaloxidation kohlenstoffhaltiger Spezies ein Zusammenwirken von im perowskitischen Kristallgitter eingebundenem und an der Katalysatoroberfläche adsorbiertem Sauerstoff fest [5, 6]. Für einen praktischen Einsatz dieser Katalysatormaterialien ist somit sowohl die typische Kristallstruktur als auch eine große katalytisch aktive Oberfläche von Bedeutung. Die Herstellung von Perowskiten mit großen spezifischen Oberflächen stellt jedoch ein generelles Problem dar. Auf der einen Seite ist genügend thermische Energie nötig, um die Vorläufersubstanzen (Oxide, Nitrate, etc.) in vertretbarer Zeit in die gewünschte Kristallstruktur zu überführen. Andererseits führen hohe Temperaturen zu einer Sinterung der Primärpartikeln und damit zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche. Relativ große Werte für das Verhältnis von Oberfläche zu Feststoffmasse von etwa $20 - 40 \text{ m}^2/\text{g}$ können durch naßchemische Verfahren, z.B. Sprüh-, Gefriertrocknung oder Fällung, erreicht werden [1]. Ein entscheidender Nachteil dieser Herstellungsmethoden ist jedoch, daß ein großer Aufwand bereits für die Generierung relativ kleiner Mengen katalytisch aktiven Materials benötigt wird.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung perowskitischer Katalysatoren hinsichtlich einer Verwendung zur katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteln in Abluftströmen. Innerhalb dieses Rahmens wird beispielhaft die Oxidation von Aceton an $LaMnO_3$ untersucht.

Aceton stellt mit einer Jahresproduktion von über 300 kt einen wichtigen Vertreter der organischen Lösemittel dar, zumal es unbegrenzt mit Wasser, vielen Alkoholen und Ethern mischbar ist [7]. Bei einer Vielzahl von Anwendungen, die speziell auf der hohen Flüchtigkeit organischer Lösemittel beruhen, entstehen zwangsläufig für die Umwelt problematische Emissionen. Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) setzt im Rahmen des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchG) Grenzwerte für die Emissionen industrieller Anlagen fest, die einen Lösemitteldurchsatz von mehr als 25 kg pro Stunde haben. Die derzeit gültige TA-Luft vom 1. März 1986 teilt Schadstoffe nach ihrem Gefährdungspotential in drei Gefahrenklassen mit entsprechenden Grenzwerten ein [8]. Aceton befindet sich in der dritten Gefahrenklasse mit einem einzuhaltenen Grenzwert von $0,15 \text{ g/m}^3$ bei einem Massenstrom größer $3,0 \text{ kg/h}$. Allerdings sind die Anwendungen von Lösemitteln in privaten und vielen industriellen Bereichen völlig unregelt.

Nach Angaben des Berliner Umweltbundesamtes im Jahresbericht 1996 sind die Hauptursachen der Freisetzungen von organischen Substanzen die Lösemittelverwendung in der Industrie sowie der Straßenverkehr [9]. Während die Emission des Straßenverkehrs seit 1985 in Folge des verstärkten Katalysatoreinsatzes um nahezu 50% gemindert werden konnte, verringerte sich die Emission des industriellen Sektors nur geringfügig. Nach einer Prognose des Umweltbundesamtes (s. Tabelle 1.1) könnten jedoch die Emissionen an flüchtigen, organischen Substanzen bis zum Jahre 2005 durch geeignete Maßnahmen deutlich gesenkt werden:

Tabelle 1.1: *Jahresemissionen flüchtiger, organischer Substanzen (ohne Methan) in der BRD.*

Emissionen in der BRD	Jahr			
	1990	1991	1992	Prognose 2005
VOC ohne Methan	3008 kt	2881 kt	2791 kt	1600 kt
Anteil Lösemittelverwendung	38,9%	40,4%	40,9%	-
Anteil Straßenverkehr	44,0%	43,4%	43,1%	-

Infolge des wachsenden Umweltbewußtseins werden in den nächsten Jahren schärfere gesetzliche Auflagen erwartet. So sieht der Entwurf einer EU-Richtlinie vom Juli 1994 vor, die Emissionen vieler der bisher unregulierten industriellen Bereiche, im wesentlichen Kleinlackierereien, zu reglementieren. Im Gegensatz zu rekuperativen Verfahren zur Rückgewinnung der Lösemittel, wie der Absorption und Kondensation, ist das Ziel der Nachverbrennung, die in der Abluft unerwünschten Lösemittel vollständig in Kohlendioxid und Wasser umzuwandeln [10-12]. Der Vorteil der katalytischen gegenüber der thermischen Variante einer Nachverbrennung liegt dabei im niedrigeren Temperaturniveau. Dies führt zur Vermeidung von Sekundärschadstoffen (thermisches NO_x) als auch zu einem geringeren Primärenergiebedarf des Betreibers. Die katalytische Oxidation wird dann sinnvoll eingesetzt, wenn die Konzentration der Lösemittel in der Abluft wie im Falle von Kleinlackierereien konstant aber zu gering für eine wirtschaftliche Abtrennung und Rückführung ist [13].

Die Katalysatoren, die in Reaktoren zur Nachverbrennung Verwendung finden, können in unterschiedlichen Formen eingesetzt werden. Abhängig vom zulässigen Druckverlust im Reaktor sind prinzipiell zwei Konfigurationen denkbar, Pellets bzw. Granulate, die eine Katalysatorschüttung bilden, oder Monolithe mit Wabenstruktur. Üblich sind Vollkontakte oder mit katalytisch aktivem Material beschichtete Trägerkatalysatoren. Bei der Entscheidung für einen Typ von Katalysator müssen sowohl technische Aspekte als auch die Kosten berücksichtigt werden.

Um das Ziel zu erreichen, perowskitische Katalysatoren für die praktische Anwendung der katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteln in Abluftströmen zu entwickeln, sind letztendlich zwei Schritte notwendig. Einerseits ist ein einfach handhabbares Verfahren zur kontinuierlichen und damit kostengünstigen Herstellung der Aktivkomponente mit einer großen spezifischen Oberfläche nötig. Andererseits muß das präparierte Katalysatormaterial für die Benutzung in kontinuierlich durchströmten Reaktoren in eine mechanisch stabile Form gebracht werden. Vor diesem Hintergrund ist die vorliegende Arbeit zu sehen:

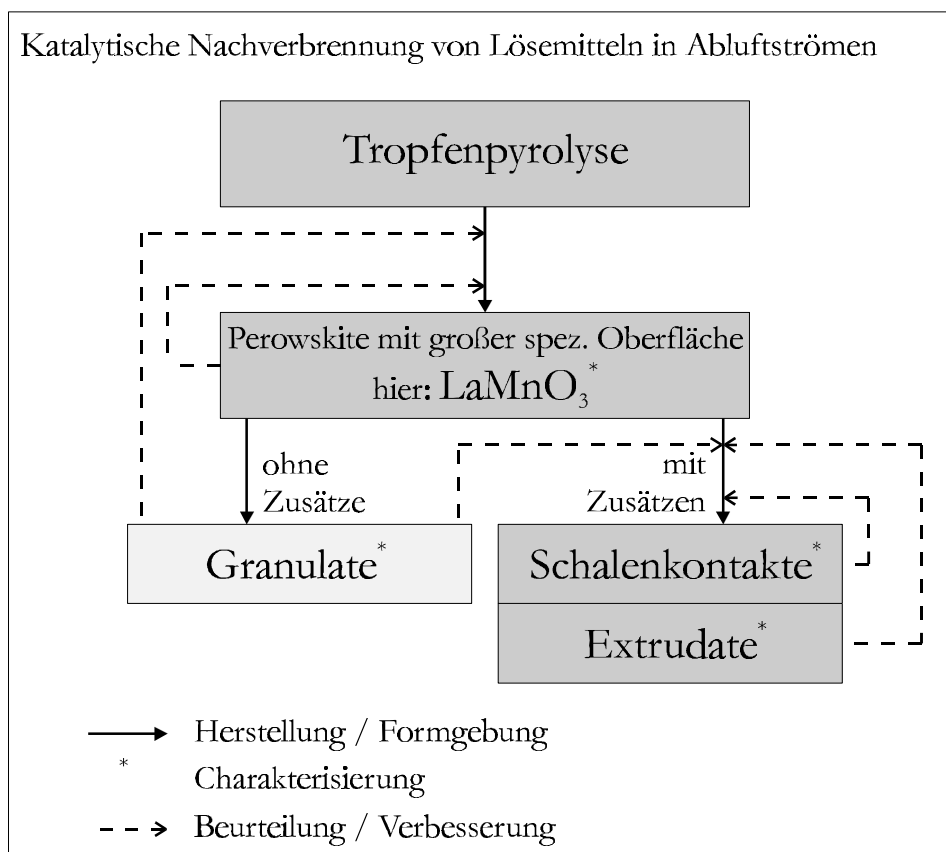


Abbildung 1.1: Übergeordnete Struktur bei der Vorgehensweise der vorliegenden Arbeit.

Die Ausgangsbasis stellt das Verfahren der Tropfenpyrolyse, das prinzipiell zur kontinuierlichen Herstellung technisch relevanter Mengen perowskitischer Aktivkomponenten mit großen spezifischen Oberflächen geeignet ist [14]. Im Rahmen dieser Arbeit wird beispielhaft LaMnO_3 als Katalysatormaterial hergestellt. Zwar sind komplizierter zusammengesetzte Perowskite bei der Oxidation von organischen Substanzen aktiver, doch geht es hier nur um die Verdeutlichung von Zu-

sammenhängen anhand eines einfachen Beispiels. Mittels Reihenversuchen, die zur Ermittlung der notwendigen Prozeßbedingungen für die Herstellung eines La-Mn-Oxids mit den gewünschten Spezifikationen dienen, werden zuerst die Einflüsse der einzelnen Betriebsparameter auf das Pyrolyseprodukt untersucht. Hierbei werden die Kristallstruktur und spezifische Oberfläche der jeweiligen Proben sowie deren katalytische Aktivität bei der Oxidation von Aceton bestimmt.

Anschließend erfolgt die Verarbeitung der pulverförmigen Aktivkomponente zu Granulaten, Schalenkatalysatoren und im wesentlichen Extrudaten. Um Formkörper mit ausreichender mechanischer Festigkeit für die spätere Verwendung in Reaktoren zu erhalten, werden im allgemeinen bei der Herstellung Zusätze, wie Haftmittel, Plastifizierungsmittel oder Binder, benötigt. Diese Zusätze haben meist einen negativen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften der fertigen Kontakte, verglichen mit dem reinen Katalysatormaterial oder Formkörpern, die ohne Zusatzstoffe hergestellt werden konnten. Ein weiterer Gegenstand dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses der Formgebung auf die katalytischen Eigenschaften der perowskitischen Kontakte. Hierzu dient ebenfalls die Oxidation von Aceton, da sie wegen der beobachteten Zwischenproduktbildung einen empfindlichen Indikator für die Katalysatoreigenschaften darstellt [15]. Darüber hinaus wird in Anlehnung an industrielle Tests die Stabilität der Formkörper gegenüber mechanischen Belastungen ermittelt.

Die sukzessive Untersuchung der Beeinflussung der Katalysatoreigenschaften durch die Katalysatorherstellung und -formgebung soll zum Verständnis der Präparation perowskitischer Aktivkomponenten durch das Verfahren der Tropfenpyrolyse, der Formgebung von Katalysatoren mittels Beschichtung und Extrusion und somit letztendlich zur Herstellung geeigneter perowskitischer Kontakte für eine industrielle Anwendung bei der katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteln in Abluftströmen beitragen.

2 Literaturübersicht

2.1 Kristallstruktur der Perowskite

Der Name „Perowskit“ bezeichnete ursprünglich das natürlich vorkommende Mineral CaTiO_3 , das nach dem Entdecker seiner Kristallstruktur, dem Grafen L.A. PEROWSKIJ, benannt wurde. Inzwischen werden alle Metalloxide mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 , die eine dem CaTiO_3 ähnliche Kristallstruktur aufweisen, als Perowskite bezeichnet. Dabei ist A ein Kation aus der Gruppe der Seltenen Erden, Erdalkali- oder Alkalimetalle, B ein Kation der 3d-, 4d- oder 5d-Übergangsmetalle. Je nach Wertigkeit der beteiligten Metalle gibt es Strukturen vom Typ $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ und $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Das A-Ion ist dabei stets das größere der beiden Kationen, um die typische perowskitische Kristallstruktur ausbilden zu können [1, 16]. Die ideale Perowskitstruktur ist in Abbildung 2.1 in zwei unterschiedlichen Darstellungen veranschaulicht:

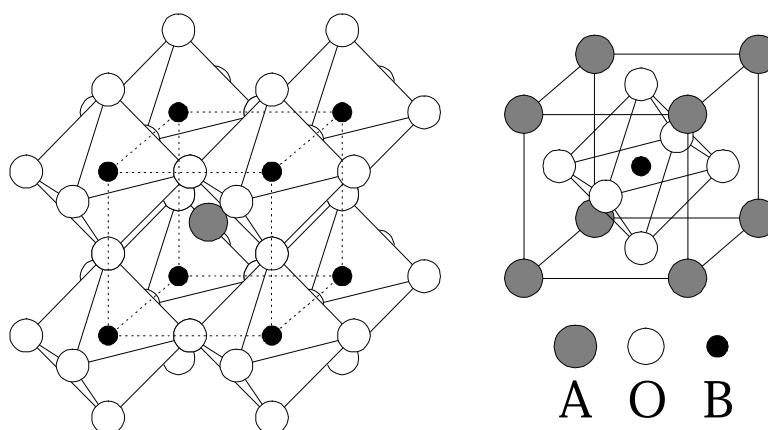


Abbildung 2.1: Zwei Darstellungen der idealen Kristallstruktur eines Perowskits (ABO_3).

Die ideale Gitterstruktur eines Perowskits besitzt eine kubische Elementarzelle, in der die B-Kationen die Koordinationszahl 6 und die A-Kationen die Koordinationszahl 12 bezüglich der Sauerstoffanionen haben. Im linken Teil der obigen Abbildung befindet sich das A-Kation im Zentrum der kubischen Elementarzelle. Die Würfecken werden von B-Kationen gebildet, um welche wiederum der Sauerstoff oktaedrisch angeordnet ist. Diese oktaedrische Anordnung des Sauerstoffs bildet das mechanisch stabile Grundgerüst des Perowskits. Eine alternative Darstellung ist im rechten Teil der Abbildung 2.1 gezeigt. Die Elementarzelle kann auch so gewählt werden, daß sich im Zentrum des Würfels ein B-Kation befindet.

Bei dieser idealen Perowskitstruktur sind die Ionen dichtest gepackt, so daß aufgrund geometrischer Überlegungen folgende Beziehung für die Ionenradien gilt [17]:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad (2.1)$$

Außerdem sind im idealen oxidischen System untere Grenzen der Kationenradien mit $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ und $r_B > 0,51 \text{ \AA}$ für eine stabile Anordnung festgelegt. GOLDSCHMIDT (1926) hat einen Toleranzfaktor t als Maß für die Abweichung vom idealen Fall eingeführt:

$$t = (r_A + r_O) / (\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)) \quad (2.2)$$

Für die in Abbildung 2.1 dargestellte, ideale Perowskitstruktur ist t definitionsgemäß gleich Eins. Die perowskitische Struktur bleibt aber auch für kleinere Werte von t erhalten ($0,75 < t \leq 1$). In diesen Fällen wird das Gitter lediglich zu einer anderen als kubischen Symmetrie verzerrt. In der Realität trifft dieser Sachverhalt meistens zu; sogar das namensgebende Mineral CaTiO_3 besitzt statt einem kubischen Kristallgitter eine orthorhombische Gitterstruktur [1]. SrTiO_3 aber auch LaMnO_3 werden u.a. von E.J. BARAN [17] als Beispiele für die ideale Perowskitstruktur angeführt. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß viele Perowskite die ideale Struktur lediglich bei hohen Temperaturen aufweisen und diese auch durch eine rasche Abkühlung nicht konserviert werden kann. In älteren Veröffentlichungen wird LaMnO_3 aufgrund der sog. Jahn-Teller-Verzerrung eine orthorhombische, unter gewissen Umständen sogar trigonale Struktur zugewiesen [5, 18]. Andere La-Perowskite besitzen ebenfalls diese sog. GdFeO_3 -Struktur mit orthorhombischem Kristallgitter. Bei LaNiO_3 , LaCoO_3 sowie LaAlO_3 sind die Elementarzellen allerdings rhomboedrisch verzerrt, weshalb diese Variante des perowskitischen Gitters auch oft LaAlO_3 -Struktur genannt wird [16, 17]. Die Form des BaTiO_3 bei Raumtemperatur wird als bestes Beispiel für einen tetragonalen Perowskit angeführt. Dieser Perowskit weist wie viele andere außerdem polymorphe Modifikationen auf. Mit steigender Temperatur werden folgende Transformationen der Kristallstruktur von BaTiO_3 beobachtet:

rhomboedrisch \Leftrightarrow orthorhombisch \Leftrightarrow tetragonal \Leftrightarrow kubisch

Liegt der Faktor t (s. Gleichung 2.2) hingegen außerhalb der Toleranz für eine perowskitische Struktur, ist für $t > 1$ die Struktur des Calcits oder Aragonits (CaCO_3) vorherrschend. Für $t < 0,75$ ist die stabile Gitterstruktur die des Ilmenits (FeTiO_3) [1].

Eine interessante und viel untersuchte Variante der reinen Perowskite vom Typ ABO_3 sind *substituierte Perowskite*. Hierin werden die A- und/oder B-Ionen partiell durch andere Elemente ersetzt, so daß sich die allgemeinen Formeln $\text{AA}'\text{BO}_3$, $\text{ABB}'\text{O}_3$ bzw. $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$ ergeben [3-5, 19]. Der Ersatz eines Kations durch eines mit einem unterschiedlichen Valenzzustand kann die Eigenschaften des Perowskits drastisch verändern. Betrachtet man z.B. den Fall, daß in $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ die trivalenten A-Kationen teilweise durch divalente ersetzt werden, so kann der Ladungsausgleich im Feststoff nur durch die stöchiometrische Bildung entweder von tetravalenten B-Kationen oder von Fehlstellen an Sauerstoffionen erreicht werden. Die Bildung des anomalen Valenzzustandes der B-Ionen verursacht eine Änderung der elektrischen Eigenschaften des Perowskits, z.B. des spezifischen Widerstandes, während Fehlstellen an Sauerstoffionen die Ionenmobilität und somit die Ionen-

leitfähigkeit steigern. Auch sollten die Fehlstellen an Sauerstoffionen als bevorzugte Plätze für die An- bzw. Einlagerung von überschüssigem Sauerstoff fungieren. Einen Einblick in die Vielzahl unsubstituierter aber vor allem substituierter Perowskite sowie deren Verwendung erhält man in der Arbeit von N. YAMAZOE und Y. TERAOKA [19]. Hierin wird auf die katalytische Oxidation organischer Substanzen eingegangen, wobei die Betonung auf dem Zusammenhang zwischen den katalytischen Vorgängen und der Struktur bzw. Zusammensetzung der Perowskite liegt.

Zu den Perowskiten zählt man im weitesten Sinne auch solche Materialien, bei denen verschiedene, dem Perowskit ähnliche Kationenstrukturen in einem Kristall vorliegen. Manche dieser Materialien werden als *Doppelperowskite* oder *Materialien mit perowskitischer Überstruktur* bezeichnet, obwohl ihre Summenformeln nicht dem Typ ABO_3 und bei Nichtoxiden nicht dem Typ ABX_3 entsprechen. Als Beispiel hierfür werden bei BARAN $(NH_4)_3FeF_6$ oder Kryolith (Na_3AlF_6) genannt [17]. Bei SWAMY und CHRISTOPHER wird über die Zersetzung von N_2O an den Doppelperowskiten La_2TiMO_6 ($M = Cu, Ni$ oder Zn) berichtet [20].

Die sog. *antiperowskitische Struktur* wird in einigen Materialien und Legierungen mit der Zusammensetzung A_3BX gefunden. Hierin sind A und B üblicherweise die Metallkationen und X das Anion (meist C, N, B oder O). Diese Phasen werden als antiperowskitisch bezeichnet, da das A-Ion die Anionenposition der idealen Perowskitstruktur und das X-Ion die Oktaederplätze einnimmt. Beispiele für diesen Typ von Materialien sind Mn_3GaC oder Ti_3HgO [17].

LaMnO₃ - Perowskit

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lanthan-Mangan-Perowskit weist eine Besonderheit in Form einer Nichtstöchiometrie auf, die bereits 1974 von TOFIELD und SCOTT entdeckt und aufgeklärt wurde [18]. Im Kristallgitter wird mehr Sauerstoff eingebunden, als es der Summenformel $LaMnO_3$ entspricht. Daher wäre die bessere bzw. richtigere Schreibweise $LaMnO_{3+\lambda}$. Aufgrund dieser Nichtstöchiometrie wird das perowskitische Kristallgitter verzerrt. So erhielten VOORHOEVE ET AL. [21] einerseits $LaMnO_{3,01}$ mit nahezu stöchiometrisch zusammengesetzter, orthorhombischer Kristallstruktur als auch andererseits $LaMnO_{3,15}$ mit einer sauerstoffreichen, rhomboedrischen Gitterstruktur durch Erhitzen der Metalloxide unter N_2 -Atmosphäre bei $1200^\circ C$ bzw. O_2 -Atmosphäre bei $900^\circ C$. TAGUCHI ET AL. [22, 23] stellten mit der Sol-Gel-Methode ebenfalls $LaMnO_{3+\lambda}$ mit verschiedenen Sauerstoffgehalten her und beobachteten dabei einen Wechsel der Kristallstruktur. Lag λ nahe bei Null, war die Kristallstruktur orthorhombisch. Mit steigendem Sauerstoffgehalt wechselte die Struktur jedoch zu hexagonal, wobei der Wechsel bei $\lambda = 0,05$ festzustellen war. Die Ursache dieses Phänomens sind Kationenlücken, die vor allem bei den La^{3+} -Ionen auftreten. Die elektrische Neutralität wird durch die Bildung von Mn^{4+} -Ionen gewährleistet. So konnten TOFIELD und SCOTT [18] durch das einwöchige Kalzinieren der feingemahlenen Oxide La_2O_3 und Mn_3O_4 bei $600^\circ C$ in einer O_2 -Atmosphäre von 130 atm einen Perowskit der Formel $LaMnO_{3,20}$ mit einem Anteil der Mn^{4+} -Ionen von 40% herstellen.

2.2 Verwendung und Eigenschaften der Perowskite

2.2.1 Perowskite als Funktionskeramiken

Viele Kristalle mit Perowskitstruktur zeigen interessante physikalische Eigenschaften, wie Ferromagnetismus, Fluoreszenz, hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit bis hin zur Tief- und Hochtemperatur-Supraleitung [1, 5, 17]. Sie stellen eine Stoffklasse mit einer solch großen Vielseitigkeit dar, daß sie seit Jahrzehnten als Testmaterialien im Bereich der Festkörperchemie und als sog. Funktionskeramiken dienen [24]. Eine Übersicht über die Verwendung der Perowskite als Funktionskeramiken erschien 1995 in der *Neuen Zürcher Zeitung* anläßlich des Vortrages von J.G. BEDNORZ an der 45. Tagung der Nobelpreisträger im selben Jahr [25]. Danach waren Funktionskeramiken in den vierziger und fünfziger Jahren vor allem magnetische Werkstoffe, Dielektrika für Kondensatoren oder Komponenten in piezoelektrischen Wandlern. Mitte der achtziger Jahre wurden Hochtemperatur-Supraleiter entdeckt, welche Schichtstrukturen besitzen, die von der Perowskitstruktur abgeleitet werden können (Kupfer-Sauerstoff-Oktaeder bzw. Pyramiden bilden ihre Basisbaugruppen) und im Bereich der Festkörperchemie neuen Aufschwung in die Forschungstätigkeiten brachten.

Brennstoffzellen

Ein weiteres aktuelles Einsatzgebiet perowskitischer Funktionskeramiken findet sich auf dem Gebiet der umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Energiegewinnung mittels Brennstoffzellen [1, 5, 26, 27]. So können in Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) elektrische Nettowirkungsgrade von bis zu 65% erreicht werden¹. In einer SOFC wird die Oxidation eines Brenngases (Wasserstoff oder Erdgas) mit Luft durch einen Festkörperelektrolyten in zwei elektrochemische Teilreaktionen an den beiderseitig des Elektrolyten liegenden Elektroden aufgespalten (Schema¹ s. Abbildung 2.2). Hierbei entstehen keine oder nur geringe Emissionen von Stickoxiden oder anderen Schadstoffen [28].

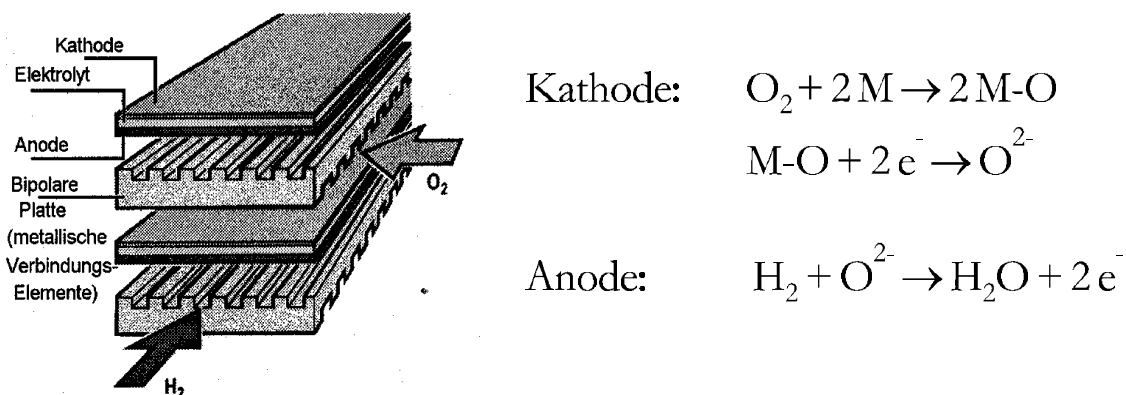


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer SOFC sowie an den Elektroden ablaufende, elektrochemische Teilreaktionen im Falle von H_2 als Brenngas.

¹ Nach einer Mitteilung des Institutes für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen des Symposiums „Perowskite in Wissenschaft und Technik“ vom 15. Juli 1997 in Karlsruhe.

Zentraler Teil dieser Brennstoffzelle ist dabei der sauerstoffionenleitende Festkörperelektrolyt aus Yttrium stabilisiertem ZrO_2 , der wegen seines spezifischen Widerstandes nur eine sehr geringe Dicke haben darf. Er ist auf der Brenngasseite meist mit einer gesinterten, porösen Schicht auf der Basis eines Nickel/Zirkonoxid-Pulvergemisches („Cermet“) versehen, während die Luftseite mit einem La-Sr-Mn-/La-Fe-/La-Co- oder La-Ni-Perowskit als Kathode arbeitet [26, 29-31]. Diese Konstruktion vermeidet Korrosionsprobleme, welche im Falle von flüssigen Elektrolyten auftreten würden und hat außerdem den Vorteil, impermeabel für Kurzschlußströmungen der Gase von einer Elektrode zur anderen zu sein. Zusätzlich kann die Brennstoffzelle in beliebigen Bauformen, wie Rohren, ebenen Platten oder Monolithen, ausgebildet werden [32].

Entscheidend für die Effizienz einer Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle sind der Wirkungsgrad und die Lebensdauer. Aufgrund der Arbeitstemperaturen von etwa 1000°C werden hohe Anforderungen an das Zellmaterial hinsichtlich Leitfähigkeit, Korrosionsfestigkeit sowie Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufgrund der Materialpaarungen gestellt. Mit Seltenen Erden substituierte La-Mn-Perowskite, z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, sind viel verwendete Kathodenmaterialien, da sie einige zusätzliche Anforderungen, wie hohe Elektronenleitfähigkeit, thermische und chemische Stabilität, kontrollierbare Porosität sowie Kompatibilität mit dem Zirkoniumelektrolyt, erfüllen [26].

Membranen

Die Fähigkeit substituierter Perowskite sowohl Sauerstoffionen als auch Elektronen leiten zu können, wurde u.a. von BALACHANDRAN ET AL. [33] sowie J.E. TEN ELSHOF ET AL. [34] in Membranreaktoren genutzt.

BALACHANDRAN ET AL. [33] stellten extrudierte Röhren mit 6,5 cm Außendurchmesser, 30 cm Länge und einer Dicke von ca. 1 mm aus $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_x$ her. Diese keramischen Röhren fungierten als Membranen zur partiellen Oxidation von Methan zu Synthesegas bei 850°C in einem Membranreaktor. Anders wie beim klassischen Membranmaterial, Yttrium stabilisiertes ZrO_2 , können mit dem Perowskit sowohl Sauerstoffionen von der Luftseite zur Methanseite als auch Elektronen in die entgegengesetzte Richtung transportiert werden.

Diesen Effekt der sog. Mischleitung machten sich auch J.E. TEN ELSHOF ET AL. [34] zu Nutze. Sie stellten aus pulverförmigem $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ runde Membranplättchen mit einem Durchmesser von 15,2 mm und 1 mm Dicke her. Diese Membranen wurden bei der oxidativen Kopplung von Methan zu Ethan bzw. Ethen bei Temperaturen zwischen 800° und 1000°C angewandt, wobei hier zusätzlich die katalytische Aktivität des Perowskits bezüglich der gewünschten Reaktion ausgenutzt wurde. Dadurch konnten Selektivitäten zu Ethan und Ethen von bis zu 70% bei allerdings recht geringen Methanumsätzen von ca. 2% erreicht werden.

2.2.2 Perowskite als Katalysatoren

Überraschender Weise erfuhren die auf dem Gebiet der Festkörperchemie äußerst gut erforschten Perowskite im Bereich der heterogenen Katalyse lange Zeit nur

geringe Aufmerksamkeit. Eine der ersten Arbeiten hierzu war die von PARRAVANO im Jahre 1952 [35]. Er untersuchte die Geschwindigkeit der katalytischen Oxidation von CO an NaNbO_3 , KNbO_3 und LaFeO_3 bei den sog. ferroelektrischen Übergangstemperaturen. Er stellte fest, daß sie sich bei denselben Temperaturen sprunghaft ändert wie das elektrische Verhalten der Perowskite. Diese Beobachtungen interpretierte PARRAVANO dahingehend, daß ein elektronischer Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der heterogenen Oxidation von Kohlenmonoxid ist.

Frühe Anwendungen

Das Anfang der siebziger Jahre zunehmende Umweltbewußtsein führte zur Suche nach aktiven und stabilen Katalysatoren für die Energiegewinnung mittels Brennstoffzellen und die Vermeidung von Emissionen.

1970 wurden Kobalt-Perowskite erstmals als preiswerte Substituenten von Edelmetallen zur elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff vorgeschlagen [36]. Der Nobelpreisträger LIBBY brachte 1971 eine Studie über die Aktivität von Kobalt- und Mangan-Perowskiten zur katalytischen Hydrierung von C_4 -Kohlenwasserstoffen heraus und verwies darin auf das Potential der Perowskite als Katalysatoren zur Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen [37]. In Folge dessen nahm das Interesse an Perowskiten als Katalysatoren für die Oxidation von CO und Reduktion von NO als Alternative zu Edelmetallen sehr stark zu [1].

Ein entscheidender Nachteil von Edelmetallkatalysatoren ist ihre Vergiftungsanfälligkeit [12, 38, 39]. Typische Katalysatorgifte sind flüchtige Halogen-, Silicium- und Phosphorverbindungen, schwefelhaltige Komponenten, flüchtige Schwermetallverbindungen sowie die Katalysatoroberfläche bedeckende Aerosole oder Stäube. Als Ursache für die Vergiftungsanfälligkeit gelten die relativ kleinen und damit leicht zu desaktivierenden Oberflächen der Edelmetallkatalysatoren im Vergleich zu porösen, oxidischen Aktivkomponenten [38]. Als Oxidationskatalysatoren für die Nachverbrennung werden fast ausschließlich Platin und Palladium und aufgrund ihres hohen Preises nur in Anteilen von rund 0,1 bis maximal 10 Gew.-% auf Trägern eingesetzt.

Bei der Euphorie Perowskite als Ersatz von Edelmetallen einsetzen zu wollen, spielte eine entscheidende Rolle, daß bei diesen Mischoxiden wie bei einem Baukasten Paarungen verschiedener Metallionen in einem Material in Einklang gebracht und dadurch bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Ionenabstände oder Bindungsenergien, bewußt eingestellt werden können [40]. Durch eine gezielte Anpassung der Perowskiteigenschaften an die jeweiligen Bedürfnisse erhoffte man sich, Katalysatoren mit einer ausreichenden Aktivität bei gleichzeitiger thermischer und chemischer Stabilität herstellen zu können.

Sehr schnell dämpfte jedoch die starke Neigung der Perowskite zur Vergiftung durch SO_2 den anfänglichen Enthusiasmus. Diese Vergiftung geht auf die Blockierung aktiver Zentren durch die Bildung von Sulfiten und Sulfaten nach der Adsorption von SO_2 zurück [41, 42]. Während die Desaktivierung aufgrund Physisorption allein durch eine kurzzeitige Vermeidung des SO_2 in der Abluft rückgängig gemacht werden kann, muß bei einer Chemisorption der Katalysator durch

Erhitzen in Luft oder Stickstoffatmosphäre regeneriert werden. Mittlerweile können jedoch Perowskite mit einer deutlich verbesserten Resistenz gegenüber einer Vergiftung mit Schwefeldioxid, z.B. durch eine Dotierung von $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ mit geringsten Mengen Platin oder eine partielle Substitution der Co-Kationen mit Ti, Zr, V, Sn bzw. Cu in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, hergestellt werden [41].

Verschiedene Sauerstoffspezies

Von R.J.H. VOORHOEVE stammen einige grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Perowskite [5, 6]. Er betrachtete Perowskite u.a. als Modellsubstanzen, die aufgrund ihrer Befähigung als Katalysatormaterialien sowie der Steuerung der bereits hinreichend bekannten Festkörpereigenschaften durch die Variation ihrer Zusammensetzung wie geschaffen für die Katalysatorforschung sind. Hierbei beschäftigten sich VOORHOEVE und seine Mitarbeiter sowohl mit diversen Oxidationen als auch der Reduktion von Stickoxiden [21, 43-45]. Auch sie stellten schon bald das große Potential dieser Stoffgruppe, besonders der La-Mn- und La-Co-Perowskite, für die katalytische Totaloxidation von CO und Kohlenwasserstoffen fest.

VOORHOEVE schlug vor, zwei katalytische Prozesse zu unterscheiden: (1) der Katalysator nimmt an der Reaktion teil, teilweise in einem Reaktionszyklus verbraucht und regeneriert, und (2) der Katalysator bietet auf seiner Oberfläche die Atomorbitale mit passender Symmetrie und Energie an, um die Reaktantenmoleküle zu aktivieren und letztendlich zur Reaktion zu bringen. Diese beiden Alternativen werden von ihm *intrafacial catalysis* und *suprafacial catalysis* genannt. Bei der *suprafacial catalysis* ist die Geschwindigkeit der Adsorption der Reaktanten (insbesondere Sauerstoff) auf der Katalysatoroberfläche, Reaktion der adsorbierten Spezies und abschließenden Desorption der Produkte sehr viel schneller als die Einbeziehung des Sauerstoffs des Perowskitgitters. Die Oxidation von CO an LaMnO_3 bei Temperaturen unter 350°C wird u.a. als Beispiel für diesen auf der Oberfläche ablaufenden Vorgang angeführt. Dahingegen stellt die Reduktion von NO an vielen Perowskiten für VOORHOEVE einen Vorgang der *intrafacial catalysis* dar, bei der die Geschwindigkeit in erster Linie von der thermodynamischen Stabilität der Sauerstoffionenfehlstellen im Kristallgitter abhängt [5].

Die Involvierung zweier unterschiedlicher Sauerstoffspezies bei katalytischen Vorgängen an Perowskiten konnte in vielen nachfolgenden Untersuchungen prinzipiell belegt werden. So wurde u.a. von SEIYAMA [4] und NAKAMURA ET AL. [46] bei der Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) von partiell mit Sr substituierten La-Co-Perowskiten das Freiwerden von Sauerstoff bei zwei unterschiedlichen Temperaturen festgestellt. Stets wurde ein breiter Sauerstoffpeak im Bereich von 400° bis 600°C gefunden und ein zweiter, schärfer ausgebildeter bei 800°C [4]. Die Menge des desorbierten Sauerstoffs stieg jeweils mit größer werdendem Substitutionsgrad. SEIYAMA konnte den schwächer gebundenen Sauerstoff auf eine Einlagerung in Sauerstoffionenfehlstellen zurückführen. Die Desorption des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen wurde der Reduktion der B-Kationen zu niedrigeren Valenzzuständen zugeschrieben. Durch die Reduzierung von LaCoO_3 mit CO bei 150°C konnten NAKAMURA ET AL. [47] den Gittersauerstoff sogar in solch

einem Ausmaß in die Reaktion mit einbeziehen, daß sich die ursprünglich perowskitische Struktur in La_2O_3 und vermutlich metallisches Kobalt zersetzte. Durch Reoxidation des Feststoffes mit reinem Sauerstoff konnte der Perowskit wieder hergestellt werden.

SEIYAMA wies auch auf die besondere Rolle des im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten LaMnO_3 -Perowskits hin [4, 48]. Er stellte fest, daß aufgrund der Stabilität der tetravalenten Mn^{4+} -Ionen bei einer Substitution des Lanthans, z.B. mit Strontium, zuerst keine Sauerstoffionenfehlstellen gebildet sondern lediglich die Kationenvakanz und die Konzentration der Mn^{4+} -Ionen gesteigert werden. Erst ein Substitutionsgrad größer 20% kann Lücken der Sauerstoffionen und damit Plätze für die Einlagerung von O_2 aus der Gasphase schaffen. Diese von SEIYAMA als *absorbierter Sauerstoff* bezeichnete Spezies ist aufgrund der geringeren Bindungsstärke reaktiver als *Gittersauerstoff* und wird daher als „unselektiv bezüglich partiellen Oxidationen“ angesehen [48]. Andersherum betrachtet bedeutet dies, daß diese Form des Sauerstoffs besonders geeignet für die Totaloxidation ist (Produktselektivität). SEIYAMA weist darauf hin, daß man den in Anionenfehlstellen absorbierten Sauerstoff jedoch nicht mit der Spezies des *adsorbierten Sauerstoffs*, welche sich an den Kationen der Katalysatoroberfläche bildet, verwechseln sollte. Adsorbierter Sauerstoff ist aufgrund seiner Bindungsart grundsätzlich verschieden von jeglichem Sauerstoff im Kristallgitter und gilt als sehr reaktiv bei vollständigen Oxidationen [48].

So gesehen präzisierten SEIYAMA ET AL. die Überlegungen von VOORHOEVE über die verschiedenen Arten von Sauerstoff in Perowskiten. Allerdings sollten in der Realität oft mehrere Sauerstoffspezies nebeneinander vorliegen und sich eine Unterscheidung schwierig gestalten. Als Fazit für die praktische Anwendung kann jedoch aus diesen Überlegungen abgeleitet werden, daß sowohl die perowskitische Kristallstruktur als auch eine große Oberfläche von Bedeutung für den Sauerstoffaustausch und damit die Reaktivität bei Oxidationen ist. Generell sollte die Geschwindigkeit der Ad- bzw. Absorption schneller als der Sauerstoffaustausch mit dem perowskitischen Gitter sein. Somit steigt die Geschwindigkeit einer Oxidation, wenn im Falle von gasförmig vorliegendem Sauerstoff die Oberfläche des Perowskits erhöht wird.

Katalysatoren für die Totaloxidation

In vielen nachfolgenden Arbeiten wurden die genannten Überlegungen aufgenommen und das Potential der Perowskite für die vollständige Oxidation organischer Komponenten sowie CO näher untersucht [2-4, 19, 49-61].

So verglichen z.B. ARAI ET AL. [3] im Jahre 1986 die katalytische Verbrennung von Methan an LaMO_3 ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) sowie $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$; $\text{A} = \text{Sr, Ca, Ba, Ce}$; $0 \leq x \leq 0,4$) mit einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Die Aktivitäten von LaMnO_3 , LaFeO_3 und LaCoO_3 waren sehr hoch und konnten durch Substitution der Lanthan-Ionen noch gesteigert werden. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ war bei Methanumsätzen unter 80% sogar vergleichbar mit dem Platinkontakt. Bei größeren Umsätzen war der Edelmetallkatalysator aktiver. ARAI ET AL. stellten ebenfalls fest, daß die Aktivität der Perowskite maßgeblich durch die nach ihrer thermischen

Aktivierung erreichbare spezifische Oberfläche bestimmt wird. Im allgemeinen nimmt nach einer Kalzinierung oberhalb 700°C die Aktivität infolge Sinterung stark ab.

Die Methanumsetzung war im Bereich zwischen ca. 300° und 900°C fast immer erster Ordnung bezüglich des Methanpartialdruckes. Die Ordnung bezüglich des Sauerstoffpartialdruckes fiel hingegen mit steigender Reaktionstemperatur von 0,6 bis nahe Null ab. Um diese Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung erklären zu können, wurden wie von VOORHOEVE zwei Sauerstoffspezies von unterschiedlicher Bindungsstärke in Betracht gezogen. Unterhalb ca. 600°C soll vor allem adsorbierter Sauerstoff an der Reaktion teilnehmen, während mit steigender Temperatur mehr und mehr im Kristallgitter eingebundener Sauerstoff einbezogen wird. Die im untersuchten Temperaturbereich gültige Geschwindigkeit setzt sich letztendlich aus der Summe zweier Parallelreaktionen zusammen (s. Gleichung 2.3). Der erste Term stellt den Rideal-Eley-Mechanismus für die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit gasförmigen Methan dar. Der zweite Term beschreibt den Redox-Mechanismus bei sehr schnellem Austausch des Gittersauerstoffs [3]:

$$r = \frac{k_a \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot (K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^{1/2}}{1 + (K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^{1/2}} + k_l \cdot p_{\text{CH}_4} \quad (2.3)$$

mit K_{O_2} = Sorptionskonstante von Sauerstoff

und k_a , k_l = Geschwindigkeitskonstanten bei Involvierung von adsorbiertem Sauerstoff bzw. Gittersauerstoff.

McCARTY und WISE nahmen ebenfalls die Oxidation von Methan als Testreaktion, um 1990 die Aktivitäten einiger La-Perowskite mit denen der Oxide der Übergangsmetalle BO_n zu vergleichen [49]. LaNiO_3 war am aktivsten, gefolgt von LaMnO_3 , LaFeO_3 und LaCoO_3 mit fast gleicher Aktivität, während der LaCrO_3 -Perowskit am inaktivsten war. Bei den binären Oxiden war Co_3O_4 am aktivsten, bei ansonsten gleicher Aktivitätsreihenfolge. Wie ARAI ET AL. erklärten sich McCARTY und WISE die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Methanoxidation an allen Katalysatoren durch zwei Sauerstoffspezies, die sie *chemisorbierten Sauerstoff* und *Gittersauerstoff* nannten. Im Bereich zwischen 25°C und ca. 1000°C ergab sich folgende Reaktionsgeschwindigkeit [49]:

$$r = k_1 \cdot p_{\text{CH}_4} + k_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot p_{\text{CH}_4} \quad (2.4)$$

mit k_1 , k_2 = Geschwindigkeitskonstanten bei Involvierung von sog. *Gitter-* bzw. *chemisorbiertem Sauerstoff*.

Die Aktivierungsenergien der beiden Parallelreaktionen wurden im Falle von LaFeO_3 zu $E_1 = 133 \text{ kJ/mol}$ und $E_2 = 81 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Die Geschwindigkeit der Methanoxidation nach ARAI ET AL. (Gleichung 2.3) entspricht dem Ausdruck 2.4 bei geringer Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff ($K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2} \ll 1$). Um die Katalysatorstabilität zu untersuchen, erhöhten McCARTY und WISE die Reaktionstemperatur unterschiedlich lange auf 1000°C und ermittelten danach wieder-

rum die Aktivität. Hierbei zeigten insbesondere die Materialien einen deutlichen Aktivitätsverlust, die anfänglich eine sehr große spezifische Oberfläche besaßen.

WACHOWSKI [50] untersuchte Perowskite des Typs LaMeO_3 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$) bezüglich der Oxidation von CO und 1-Buten und ermittelte beidemale die Aktivitätsreihenfolge: $\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$.

NITADORI ET AL. stellten Perowskite mit unterschiedlichen Komponenten auf der A- (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) als auch B-Position (Mn, Co, Fe) her [51]. Bei der anschließenden Ermittlung der Aktivität bei der Oxidation von Propan und Methanol stellte sich heraus, daß die Ionen auf der A-Position einen wesentlich geringeren Einfluß als die B-Ionen besitzen. Die Aktivitätsreihenfolge konnte unabhängig vom A-Ion mit $\text{ACoO}_3 > \text{AMnO}_3 >> \text{AFeO}_3$ angegeben werden.

In einer Untersuchung von SEIYAMA wurden die Aktivitäten von Perowskiten bei der Propylenoxidation mit denen der reinen Oxide verglichen [4]. In einigen Fällen war der Perowskit aktiver, in anderen dagegen das reine Oxid. Auch hier konnte jedoch das Fazit gezogen werden, daß die Aktivität unsubstituierter Perowskite im wesentlichen durch das B-Ion determiniert ist und die Katalysatoren mit der größten Aktivität entweder Kobalt oder Mangan enthalten.

Eine theoretischen Studie von ISLAM ET AL. [52] aus dem Jahre 1996 über die Defektchemie einiger Lanthan-Perowskite bestätigte die Überlegungen von VOORHOEVE ET AL., daß der tetravalente Oxidationszustand der Kationen aufgrund der dadurch bedingten Gitterdefekte die Adsorption von Sauerstoff begünstigt und somit zu einer Aktivitätssteigerung beiträgt. Die hohe Reaktivität von LaCoO_3 respektive LaMnO_3 bei Oxidationen wird von ISLAM ET AL. auf der Basis von Computersimulationen auf den leichteren Abbau von Sauerstofffehlstellen durch die Bildung tetravalenter Co^{4+} - bzw. Mn^{4+} -Ionen aus den jeweils trivalenten Ionen und somit auf den leichteren Austausch von Gittersauerstoff mit der Umgebung als bei anderen Perowskiten zurückgeführt.

Wie bereits erwähnt, kann durch eine partielle Substitution die Reduzierbarkeit der Perowskite, die Fähigkeit Sauerstoff zu ad- und desorbieren (insbesondere Mn-Perowskite), die Beweglichkeit der Sauerstoffionen im Gitter sowie die Möglichkeit Sauerstoffmoleküle zu aktivieren (typisch bei Co- und Fe-Perowskiten) verstärkt werden [19]. Deshalb findet man häufig partiell substituierte Perowskite bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen im Rahmen der Abgasreinigung [1, 3-5, 19]. Besonders oft wird in La-Perowskiten ein Teil der trivalenten Lanthan-Ionen durch divalente Strontium- oder tetravalente Cer-Ionen ersetzt [3, 46, 53-55]. Aber auch B-substituierte Perowskite, z.B. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, sind ausgezeichnete Oxidationskatalysatoren [56, 57]. Die Einbringung geringster Mengen an Rhodium anstelle der Mn-Ionen in LaMnO_3 resultiert in einem für die Autoabgasreinigung geeigneten 3-Wege-Katalysator, mit vergleichbaren Eigenschaften wie ein Pt/Rh-Referenzkontakt [58].

Der A-substituierte Perowskit $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_3$ war in einer Offenlegungsschrift [59] der LEUNA-Werke AG aus dem Jahre 1993 bei der Oxidation organischer Moleküle wesentlich aktiver als zum Vergleich herangezogene, kommerzielle

Platin- bzw. Cu-Mn-Oxid-Katalysatoren. Ein weiterer Vorteil dieses Perowskites wurde außerdem darin gesehen, daß seine hohe Aktivität bis 800°C vollständig erhalten blieb. Edelmetallkatalysatoren hingegen sind bei solch hohen Temperaturen anfällig gegenüber Sinterung und neigen bei der Anwesenheit einer oxidierenden Atmosphäre zur Bildung flüchtiger Metalloxide [49].

In neueren Arbeiten unter Zusammenarbeit der Universität Leipzig und der LEUNA-Katalysatoren GmbH wurden die unsubstituierten Perowskite LaMnO_3 und LaCoO_3 erfolgreich zur Totaloxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) eingesetzt [2, 60, 61]. Abhängig von der Reaktionstemperatur, Katalysatorbelastung und Art der CKW unterlagen dabei die Perowskite einer reversiblen Desaktivierung. Der Umsatzrückgang wurde auf die Blockierung freier aktiver Zentren durch Metallchloride bzw. Metalloxidchloride zurückgeführt. Bei Reaktionstemperaturen über 550°C konnte jedoch keine Desaktivierung mehr festgestellt werden. Der Kontakt LaCoO_3 besaß bei der Oxidation von Chlormethan die größte Aktivität, gefolgt von LaMnO_3 [2]. In einer anderen Arbeit wird allerdings berichtet, daß LaMnO_3 unter Reaktionsbedingungen die größere chemische Stabilität besitzt [61]. Eine Aktivitätssteigerung durch eine partielle Substitution des Lanthans mit Strontium konnte bei der Totaloxidation von CH_3Cl nicht beobachtet werden.

Weitere Anwendungen

In einer Vielzahl von Untersuchungen wurde versucht, Perowskite neben der katalytischen Nachverbrennung auch als Aktivkomponente in anderen Bereichen einzusetzen.

In einem Übersichtsartikel von T. SHIMIZU [62] wird z.B. über die Anwendung von Perowskiten zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen (KWS) berichtet. Es wurde zwar die Bildung partiell oxidierter Produkte, z.B. Aldehyde, erreicht, doch sind die Ausbeuten im Vergleich zu anderen Metalloxiden eher bescheiden und die Totaloxidation zu CO_2 dominiert.

Bei der Hydrierung von Kohlenwasserstoffen und CO_x an Perowskiten verhält es sich ähnlich [63-65]. Die Wasserstoffanlagerung gelingt mit anderen Katalysatoren, z.B. Platin, besser [65]. Die Experimente haben nach Angaben der Autoren keinen Bezug zu einer praktischen Anwendung und werden aufgrund des Charakters der Perowskite als Modellschubstanzen eher als Versuch angesehen, die Vorgänge bei der katalytischen Hydrierung besser zu verstehen.

Um die Sonnenenergie durch die photochemische Zersetzung von Wasser nutzbar zu machen, wurde u.a. eine Pt/ SrTiO_3 -Photozelle herangezogen, in der an der SrTiO_3 -Anode der Sauerstoff gebildet wird [66]. Dazu wurde hochreines Titanat mit einer möglichst großen spezifischen Oberfläche hergestellt.

Eine Übersicht über weitere Arbeiten, in denen Perowskite bei der Photokatalyse eingesetzt wurden, erhält man im Artikel von KUTTY und AVUDAITHAI [67].

2.3 Verfahren zur Herstellung der Perowskite

Eine Reihe verschiedener Methoden wird für die Synthese perowskitischer Mischoxide benutzt [1, 5, 68]. Die Präparation spielt dabei eine entscheidende Rolle bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, da hierbei die Struktur, Morphologie und Korngrößen sowie die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche festgelegt werden [1, 40, 68-71]. Somit hängt die Wahl des Herstellungsverfahrens letztendlich vom Gebrauch des Produktes ab. Ist man z.B. an der Nutzung der elektrischen oder magnetischen Eigenschaften interessiert, wird man nur geringe Aufmerksamkeit auf die Morphologie des Produktes legen. Andererseits spielen Porosität, Partikelgrößenverteilung sowie Größe und Beschaffenheit der Oberfläche bei der heterogenen Katalyse eine entscheidende Rolle.

Wie im vorherigen Kapitel 2.2.2 erwähnt, nimmt die Geschwindigkeit der Totaloxidation zu, wenn die spezifische Oberfläche des Perowskites erhöht wird. Bei der Herstellung perowskitischer Mischoxide mit einer großen spezifischen Oberfläche besteht jedoch ein generelles Problem. Einerseits muß den jeweiligen Vorläufersubstanzen (Oxide, Acetate, Nitrate usw.) genügend Energie zugeführt werden, um die charakteristische Gitterstruktur ausbilden zu können. Andererseits führen zu hohe Temperaturen zur Sinterung und damit zu kleinen Verhältnissen von Oberfläche zu Feststoffvolumen. Darüber hinaus ist eine Herstellungsmethode nur dann von praktischer Bedeutung für die Präparation von Katalysatormaterialien, wenn sie zur Darstellung technisch relevanter Mengen geeignet ist.

Prinzipiell verläuft die Bildung unsubstituierter Perowskite im Falle dreiwertiger Kationen nach folgender Feststoffreaktion:



Die verschiedenen Herstellungsmethoden lassen sich grob in trockenchemische und naßchemische Verfahren unterteilen. Tabelle 2.1 gibt in Anlehnung an TEJUCA ET AL. [1] einen Überblick über die gebräuchlichsten Methoden als Funktion des hierbei benutzten Grundvorganges:

Tabelle 2.1: *Gebräuchliche Herstellungsmethoden perowskitischer Mischoxide.*

Verfahren	Grundvorgang	
	physikalisch	chemisch
trockenchemisch	-	keramische Methode
naßchemisch	Eintrocknen und Kalzinieren Sprühtrocknung/-pyrolyse Gefriertrocknung	Explosionsmethode Fällung ein Fällungsprodukt versch. Fällungsprodukte Sol-Gel-Methode

Trockenchemische Verfahren

Dieser Verfahrenstyp ist die Basis für die sehr einfache und daher häufig angewandte Herstellungsmethode, die nach ihrer Herkunft benannte *keramische Methode*. Als Edukte werden die dem gewünschten Perowskit entsprechenden Vorläufersubstanzen (meist Oxide) vermischt und anschließend, von einem oder mehreren Mahlvorgängen unterbrochen, bei sehr hohen Temperaturen ($> 1000^{\circ}\text{C}$) kalziniert [1]. Trotz einer noch so feinen Mahlung und Mischung sind die hieraus resultierenden Produkte jedoch sehr oft inhomogen und weisen aufgrund einer unvollständigen Reaktion zusätzlich die Oxide der einzelnen Komponenten auf. Außerdem besitzen die Produkte wegen der für die Ausbildung der Perowskitstruktur notwendigen, sehr hohen Temperaturen geringe spezifische Oberflächen unter $3 \text{ m}^2/\text{g}$ [6, 45, 50]. Deshalb findet die keramische Methode oft dann Anwendung, wenn die spezifische Oberfläche nicht der entscheidende Produktparameter ist [1, 18, 68].

Verschiedene Abwandlungen der keramischen Methode wurden erprobt, um eine bessere Mischung und, falls möglich, eine geringere Temperatur für die vollständige Reaktion der Edukte zu erreichen. So wurde neben dem gemeinsamen nassen Mahlen der Vorläufersubstanzen [33] auch der Versuch unternommen, die Kalzinierung bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck [68] oder anstatt dessen mit den jeweiligen Peroxiden als Sauerstofflieferanten durchzuführen [1].

Auch die Mahlung des Endproduktes kann dessen spezifische Oberfläche entscheidend vergrößern [57]. HIBINO ET AL. [72] wandten ausgehend von Perowskiten, die mit der keramischen Methode präpariert wurden, die Mahlung zur Herstellung eines Pulvers mit großer spezifischer Oberfläche und thermischer Stabilität an. Nach einer Mahldauer von 350 Stunden ($\cong 14,5$ Tage!) erreichten sie für einen Perowskit der Formel $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ eine spezifische Oberfläche von $34 \text{ m}^2/\text{g}$. Dabei wurde bewußt in Kauf genommen, daß Verunreinigungen durch den Abrieb des Mahlmediums in das Endprodukt gelangten.

Naßchemische Verfahren

Zu dieser Gruppe von Verfahren können eine Reihe von Herstellungsmethoden gezählt werden (s. Tabelle 2.1). Ihnen ist gemein, daß die Vorläufersubstanzen fein verteilt in einer Lösung vorliegen und diese Verteilung meist in einem Vorprodukt konserviert wird. Da die Kationen somit nur relativ kleine Wege durch Festkörperdiffusion zur Ausbildung des Perowskits zurücklegen müssen, kann die noch immer notwendige thermische Nachbehandlung bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur keramischen Methode ablaufen und somit ein Pulver mit größerer spezifischer Oberfläche erhalten werden. Der Nachteil der naßchemischen Methoden liegt jedoch darin, daß sie aufgrund der zusätzlich notwendigen Verfahrensschritte, wie Fest-Flüssig-Trennung, Waschen und Trocknen der Vorprodukte, sehr arbeitsintensiv sind und daher oftmals nur im Labormaßstab angewandt werden.

Die einfachste naßchemische Methode ist das *Eintrocknen und anschließende Kalzinieren* einer wäßrigen Ausgangslösung [3, 56]. Diese diskontinuierliche Vorgehensweise ist der keramischen Methode sehr ähnlich, auch aus dem Grund, daß oft

ein inhomogenes Produkt mit geringer spezifischer Oberfläche erhalten wird weil die Homogenität der Lösung nicht bewahrt werden kann [1]. Zur Abhilfe können jedoch der Ausgangslösung Viskositätserhöher oder andere Zusätze zugegeben werden, welche die homogene Verteilung der einzelnen Komponenten aufrecht erhalten und/oder durch ihre Zersetzung zur Porenbildung beitragen [73, 74].

Bei der sog. *Explosionsmethode* wird der Ausgangslösung oder dem Vorprodukt eine Substanz zugegeben, deren explosive Eigenschaft im Verlauf der Herstellung zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Produktes genutzt wird. WACHOWSKI [50] gab z.B. einer Metallnitratlösung Ammoniumhydrogencarbonat zu. Nach der Fällung der Carbonate und der Konzentrierung der Lösung in einem Vakuumverdampfer tritt bei der Eintrocknung eine spontane Explosion auf. Nach der abschließenden Kalzinierung des Vorproduktes bei 500°C konnte er Endprodukte mit spezifischen Oberflächen von ca. 30 m²/g erhalten, die jedoch neben der perowskitischen Phase noch die Oxide der einzelnen Edukte aufwiesen. FIERRO ET AL. [70] dampften zuerst eine Lösung der entsprechenden Nitrate und einer hierzu äquimolaren Menge Zitronensäure ein. Das hieraus erhaltene hochporöse, amorphe Vorprodukt wurde mit Benzoesäure und einem Metallfaden tablettiert. Die Tabletten wurden in einer mit Sauerstoff beladenen Kalorimeterbombe zur Explosion gebracht.

Eine andere Möglichkeit möglichst homogene Perowskite zu erhalten, ist die Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch *Sprühtrocknung* einer Ausgangslösung [57, 71, 75]. TEJUCA ET AL. [1] berichten, daß durch die Zugabe von NH₄Cl in der Ausgangslösung LaCoO₃ mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu 50 m²/g hergestellt werden konnte. Allerdings wird die Temperatur der abschließenden Kalzinierung nicht angegeben. Werden die sprühtrockneten Partikeln nicht in einem separaten Verfahrensschritt sondern nachfolgend in einer Zone mit hoher Temperatur des gleichen Apparates in die gewünschte oxidische Phase umgewandelt, spricht man von *Sprühpyrolyse* [76].

Die *Gefriertrocknung* ist wahrscheinlich die physikalische Methode, die am besten die ursprünglich in Lösung vorliegende Homogenität bewahrt. Um eine Entmischung zu verhindern, wird die wäßrige Ausgangslösung in flüssigen Stickstoff gesprüht und anschließend das Wasser unter reduziertem Druck sublimiert [50, 56, 77, 78]. Das so erhaltene Vorprodukt benötigt eine vergleichsweise niedrige Kalzinierungstemperatur, um schließlich komplett in den Perowskit umgewandelt zu werden. JOHNSON ET AL. [71] erhielten durch Gefriertrocknung sehr hygroskopische Nitrate, die sie zuerst in einem sich drehenden Glasbehälter bei 500°C und unter reduziertem Druck langsam kalzinieren. Danach wurde das Vorprodukt 2 h bei 700°C in reiner Sauerstoffatmosphäre behandelt und gemahlen. Sie stellten durch diese sehr aufwendige Methode La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ mit einer spezifischen Oberfläche von 31,5 m²/g her. THAMPI ET AL. [66] benötigten alleine für den Sublimationsvorgang 5 Tage, um SrTiO₃ mit einer spezifischen Oberfläche von 13 m²/g zu erhalten.

Die sehr häufig angewandte, weil mit geringem apparativen Aufwand verbundene Herstellungsmethode ist die *Fällung* entsprechender Vorläufersubstanzen. Hierbei werden Hydroxide [2, 49, 79], Carbonate [59, 69] oder andere schwer bzw. nicht lösliche Verbindungen [50, 51, 55] als Vorprodukte für die nachfolgende Kalzinierung ausgefällt. Danach folgen das Abtrennen, Waschen und Trocknen des Fällungsproduktes. Hierbei ist teilweise schon eine chemische Umwandlung möglich. Zahlreiche Variablen haben Einfluß auf die Eigenschaften des Fällungsproduktes, wie Art und Menge des Fällungsmittels, Konzentration und pH-Wert der Ausgangslösung sowie die „Alterungszeit“ des Vorproduktes nach der Fällung. Zwei Fälle müssen unterschieden werden:

A) Die Kationen des späteren Perowskits liegen in einem einzigen Fällungsprodukt vor [77]. Dadurch wird ein Vorprodukt erhalten, das auf atomarer Ebene eine extrem homogene Eduktverteilung ((A-B)-(A-B)...) aufweist. Somit kann sich bei der thermischen Nachbehandlung die perowskitische Struktur leicht ausbilden. TEJUCA ET AL. [1] nennen als Beispiel den Cyankomplex $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, der bei 450°C zu LaCoO_3 mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche von $37,5 \text{ m}^2/\text{g}$ kalziniert werden konnte. Generell besteht bei dieser Methode jedoch die Schwierigkeit, für alle Systeme eine passende chemische Verbindung zu finden, die eine dem gewünschten Perowskit entsprechende Stöchiometrie aufweist.

B) Es werden mindestens zwei verschiedene Komponenten gemeinsam ausgefällt. Gerade bei diesen sog. Mischfällungen muß zusätzlich auf eine gute Homogenität des Systems geachtet werden. HACKENBERGER ET AL. [80] stellten u.a. LaMnO_3 durch die gemeinsame Fällung der Hydroxide nach Zugabe von H_2O_2 zur Lösung der Nitratre her. Die getrockneten Fällungsprodukte wurden 6 h bei 600°C kalziniert. Das Endprodukt besaß eine spezifische Oberfläche von $37 \text{ m}^2/\text{g}$, wies jedoch neben LaMnO_3 noch die Phasen von La_2O_3 und Mn_2O_3 auf.

Bei der *Sol-Gel-Methode* werden meistens die entsprechenden Nitratre in Wasser gelöst. Beim Vermischen dieser Lösungen mit einer organischen Säure, z.B. Zitronen- [66], Propion- [27] oder Polyacrylsäure [22], bilden sich bei Temperaturen bis etwa 150°C gelartige Phasen. Das gelartige Vorprodukt wird abschließend kalziniert. TAGUCHI ET AL. [81] untersuchten die Herstellung von LaMnO_3 nach der Sol-Gel-Methode unter Verwendung von Zitronensäure genauer. Sie zeigten, daß das Gel im wesentlichen aus $\text{LaMn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ besteht und konnten nach einer 6-stündigen Kalzinierung bei 900°C spezifische Oberflächen von bis zu $18,5 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen.

Bei der sog. *Pechini-Methode* wird einer Lösung von Oxiden und Nitraten in verdünnter HNO_3 ein bereits aus Ethylenglykol und Zitronensäure erhaltenes Gel zugegeben [82]. Nach der Homogenisierung und vorsichtigen Trocknung der Mischung erhält man einen festen Schaum, der abschließend kalziniert wird. Genereller Nachteil aller Sol-Gel-Methoden ist, daß die Gel-Bildung nur schwer zu kontrollieren ist und sich dadurch die Katalysatoren kaum reproduzieren lassen.

Ein Vergleich der einzelnen Herstellungsmethoden hinsichtlich der erzielbaren spezifischen Oberfläche ist schwierig. Zum einen wurde nicht mit jeder Methode

der gleiche Perowskit hergestellt. Bereits kleinste Änderungen in der Zusammensetzung, z.B. einem anderen Kation auf der A- oder B-Position oder der partiellen Substitution eines der Kationen, können durchaus in einer vollkommen anderen spezifischen Oberfläche resultieren, obwohl ansonsten die Herstellung identisch war. Andererseits ist eine Vergleichsgrundlage nur dann gegeben, wenn bei der nachfolgenden Kalzinierung genau die Temperatur genommen wurde, bei der sich vollständig die perowskitische Struktur aus den Vorläufersubstanzen bzw. dem Vorprodukt bildete. So kann mit der keramischen Methode durchaus ein Perowskit mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche hergestellt werden, wenn in Kauf genommen wird, daß im Produkt zusätzlich die einzelnen Oxide vorkommen. Mit steigender Kalzinierungstemperatur nimmt die Kristallinität zu und der Anteil an Fremdphasen ab.

Läßt man die Mahlung außer Acht, kann jedoch generell gesagt werden, daß ein Perowskit mit einem großen Verhältnis von Oberfläche zu Feststoffvolumen nur nach einer thermischen Nachbehandlung von höchstens 700°C erhalten werden kann. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Oberfläche infolge Sinterung stark ab. Die Voraussetzung für die Ausbildung der Perowskitstruktur bei einer relativ niedrigen Temperatur ist, daß die Ausgangsmaterialien molekular fein verteilt vorliegen, was nur in einer Lösung oder Suspension erreicht werden kann.

Für den in der vorliegenden Arbeit benutzten La-Mn-Perowskit können die größten spezifischen Oberflächen von 53 m²/g zur Zeit durch die Fällung der entsprechenden Hydroxide mit NaOH in Gegenwart von H₂O₂ aus der wäßrigen Lösung der Nitrats und einer nachfolgenden 2-stündigen Kalzinierung bei 600°C hergestellt werden [2]. Allerdings wurden in dieser Arbeit von SCHNEIDER ET AL. aus dem Jahre 1995 im Produkt „fehlgeordnete Perowskit-Phasen mit röntgenamorphen Anteilen“ nachgewiesen. Es ist also davon auszugehen, daß die Kalzinierungstemperatur zu niedrig für eine vollständige Umsetzung der Hydroxide in den Perowskit war.

2.4 Herstellung von katalytisch aktiven Extrudaten

Beim Extrudieren (Strangpressen) wird die zu verarbeitende Masse mittels eines Kolbens oder einer Schnecke zu einem Mundstück gefördert und darin zum gewünschten Profil geformt. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden in der keramischen Industrie schon seit geraumer Zeit verschiedene Produkte, wie Rohre oder Ziegel, kostengünstig produziert [83]. Es bietet bei der Katalysatorherstellung sehr gute Möglichkeiten, Zusätze mitzuverarbeiten, den Massenanteil der Aktivkomponente in einem weiten Bereich einzustellen sowie ohne großen Aufwand Geometrie und Abmessungen der Formkörper zu verändern.

Für den industriellen Einsatz von Katalysatoren im Bereich der Abgasreinigung werden oftmals extrudierte, monolithische Formkörper benutzt. Sie weisen die Vorteile eines hohen Durchsatzes bei geringem Druckverlust, einer bezogen auf das Katalysatorvolumen großen äußeren Oberfläche, einer gleichmäßigen Strömungsverteilung innerhalb der wabenförmigen Matrix sowie einer guten Resistenz gegenüber Abrieb auf. Der prinzipielle Nachteil keramischer Monolithe ist ihre geringe Resistenz gegenüber Temperatursprüngen. Dies macht bei gewissen Anwendungen wie in Gasturbinen die Verwendung von Materialien mit entsprechenden thermomechanischen Eigenschaften notwendig [84].

Eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Extrusion ist die „Plastizität“ der Masse. Da sich bei keramischen Massen die Deformation als Summe von relativen Verschiebungen der Teilchen der dispersen Phase darstellt, wurde dafür in der keramischen Industrie das Synonym der „Bildsamkeit“ eingeführt. Eine Definition der Bildsamkeit schlugen SCHULLE und BARTUSCH [85] vor: „Bildsamkeit ist das rheologische Verhalten eines festen Körpers, gekennzeichnet dadurch, daß nach Erreichen einer Fließspannung unter der Einwirkung äußerer Kräfte durch Relativbewegungen von Elementarteilchen eine irreversible Verformung eintritt, ohne daß der Zusammenhalt der Teilchen verlorengeht.“ Aus dieser Definition wird ersichtlich, daß es sich bei der Bildsamkeit keramischer Massen um eine sehr komplexe Stoffeigenschaft handelt, welche die wesentliche Größe für deren Verformbarkeit darstellt.

Für durch Strangpressen hergestellte Katalysatorformkörper werden oftmals Pseudoböhmit und/oder verschiedene Modifikationen von Aluminiumoxid (s. Kapitel 9.1.2) als Ausgangsmaterialien verwendet. Diese Stoffe sind bezüglich vieler Reaktionen katalytisch inert. Massen aus reinem Aluminiumoxid können durch Zugabe geeigneter Plastifizierungsmittel leicht zu bildsamen Massen verarbeitet werden, weisen nach dem Kalzinieren jedoch geringe Festigkeiten auf [86]. Für keramische Massen aus Pseudoböhmit zeigten STOEPLER und UNGER [87], daß durch verdünnte Säuren die Oberfläche der Primärteilchen peptisiert wird und dadurch die Masse eine ausreichende Bildsamkeit erlangt. Sie weisen allerdings auch darauf hin, daß Extrudate aus reinem Pseudoböhmit sehr stark schrumpfen und daher keine Formkörper mit komplizierter Geometrie daraus hergestellt

werden können. Dieses unerwünscht starke Schrumpfen kann durch Zugabe von Materialien, die keine quellfähigen Anteile besitzen, verringert werden. Solche sog. Magerungskomponenten machen jedoch die Zugabe von Plastifizierungsmitteln erforderlich. Ein zu fehlerfreien Formkörpern mit ausreichender mechanischer Festigkeit führender Kompromiß ist es, Pseudoböhmit und gamma-Aluminiumoxid im Verhältnis 1:2 als hauptsächlichen Versatzbestandteil zu benutzen und vor der Formgebung mit der jeweiligen katalytisch aktiven Substanz zu vermischen [88].

Perowskitische Extrudate wurden u.a. von ISUPOVA ET AL. [89, 90] sowie BURCKHARDT und WINTERSTEIN [91] hergestellt und bezüglich ihrer Eignung als Katalysatoren zur katalytischen Nachverbrennung untersucht. Bei BURCKHARDT und WINTERSTEIN wurden mit Sr und Fe oder Co substituierte La-Mn-Perowskite zu zylindrischen Formkörpern extrudiert und bei der Totaloxidation von Methan benutzt. Allerdings sind in dieser Arbeit weder die Zusammensetzung des jeweiligen Versatzes bzw. der verwendeten Katalysatoren noch die genaue Vorgehensweise bei der Extrusion beschrieben.

ISUPOVA ET AL. stellten perowskitische Extrudate mit verschiedenen Zusammensetzungen und in zahlreichen Formen her [89]. Als aktive Komponenten wurden LaCoO_3 oder LaMnO_3 benutzt, welche zuvor nach verschiedenen Methoden präpariert wurden. Abhängig von der Herstellungsweise des La-Mn-Perowskites konnten sogar Formkörper mit komplizierter Gestalt (Monolithe) ausgehend von einem Versatz, der lediglich aus dem perowskitischen Pulver und Wasser bestand, hergestellt werden. Teilweise war jedoch zur Erreichung einer gewünschten mechanischen Festigkeit eine Kalzinierungstemperatur über 1000°C notwendig. Um Formkörper mit einer größeren mechanischen Festigkeit und gleichzeitig hoher katalytischer Aktivität zu erhalten, wurden dem Versatz bis zu 20 Gew.-% Pseudoböhmit, HNO_3 als Peptisierer und weitere, den Extrusionsvorgang verbessernde Stoffe zugegeben. Dadurch konnte die notwendige Kalzinierungstemperatur auf 900°C gesenkt werden [90].

Eine weitere Möglichkeit Katalysatoren herzustellen, besteht in der Tränkung von zuvor in den gewünschten Abmessungen hergestellten Trägern mit einer Suspension des katalytisch aktiven Materials oder entsprechenden Vorläuferlösung [92]. Dadurch wird eine Funktionsteilung vorgenommen, in der das eine Material für die mechanische Festigkeit und das andere für die katalytischen Eigenschaften des Formkörpers verantwortlich ist.

Perowskitische Trägerkatalysatoren wurden z.B. durch Tränkung von Cordierit-Extrudaten entweder mit einer Suspension aus LaCoO_3 -Pulver und Ethanol oder einer Nitratlösung hergestellt [93]. Bei beiden Varianten wurden die Formkörper abschließend bei 800° bis 1200°C gesintert. In einer anderen Veröffentlichung wurden Trägerkatalysatoren, bestehend aus 10 - 20 Gew.-% LaCoO_3 und einem Ni-Cr-Schaum, präpariert [94]. Hierzu wurde der metallische Träger zuerst mit porösem Aluminiumoxid bedeckt und anschließend hierauf der Perowskit mittels Imprägnierung oder Polymerbeschichtung aufgebracht.

3 Katalysatorherstellung

3.1 Präparation und Charakterisierung der perowskitischen Aktivkomponente LaMnO_3

In sämtlichen Formkörpern der vorliegenden Arbeit wurde als katalytisch wirksame Komponente das perowskitische Mischoxid LaMnO_3 benutzt. Bei der Herstellung wurde stets eine wäßrige, 2-molare Lösung von Mangan- und Lanthannitrat benutzt. Das ternäre Oxid wurde nach 3 verschiedenen Verfahren präpariert:

- Tropfenpyrolyse,
- Eintrocknen und anschließendes Kalzinieren,
- Eintrocknen und Kalzinieren nach Zugabe eines Porenbildners.

Die Spezifikationen der zur Herstellung verwendeten Chemikalien und der zur Charakterisierung verwendeten Geräte sind in Kapitel 9.1 angegeben.

3.1.1 Tropfenpyrolyse

Die überwiegende Menge der in dieser Arbeit für die Formgebungsprozesse benutzten perowskitischen Aktivkomponente stammte aus der Tropfenpyrolyse.

Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß eine dem molaren Verhältnis der Metallionen im Perowskit entsprechende, wäßrige Lösung bzw. Suspension der Vorläufersubstanzen auf eine heiße Oberfläche getropft wird. Dadurch wird die Umwandlung in den Perowskit in nur einem einzigen Verfahrensschritt bei bzw. kurz nach dem Auftreffen der Tropfen herbeigeführt. Zusätzlich im Wasser gelöste Glucose fungiert als eine Art Verbrennungstreibstoff. Nach dem Auftreffen der Tropfen zersetzt sich dieser organische Zusatz parallel zur Ausbildung des perowskitischen Oxids zu Kohlendioxid und Wasser. Dies führt zum Zerplatzen bzw. Aufschäumen der ursprünglichen Lösungstropfen in kleinere Bestandteile und damit sowohl zu einem verbesserten Energieeintrag als auch zu einem porösen Pyrolyseprodukt mit großer spezifischer Oberfläche.

Als Vorläufersubstanzen wurden im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden Metallnitratre gewählt. Diese Salze sind gut wasserlöslich und beginnen sich oberhalb 70°C unter Entwicklung von Stickoxiden zu zersetzen [95]. Oberhalb 140°C zersetzt sich ebenfalls die beigemischte Glucose [96]. Bei deren Gehalt in der Ausgangslösung ist einerseits darauf zu achten, daß genügend „Verbrennungstreibstoff“ für den Pyrolysevorgang zur Verfügung steht. Andererseits nimmt mit dem Gehalt an Glucose die Viskosität der Lösung zu. Beides, zuviel und zuwenig Glucose, hemmt das Zerplatzen der Tropfen und führt damit zu einem Produkt mit geringerer spezifischer Oberfläche.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, ausreichende Mengen Perowskit mit vergleichsweise geringem Aufwand mit der Tropfenpyrolyse herzustellen. Hierzu war es jedoch zuerst erforderlich, die prinzipiellen Einflußfaktoren des Verfahrens auf das Endprodukt zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden zeitlich parallel zwei Anordnungen zur diskontinuierlichen und kontinuierlichen Durchführung der Tropfenpyrolyse am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) aufgebaut:

Diskontinuierliche Realisierung der Tropfenpyrolyse

Chargenweise wurde die Tropfenpyrolyse in einem Tiegelofen (s. Abbildung 3.1) durchgeführt:

Im zylindrischen Innenraum eines Ofens befindet sich ein Metalltiegel. Mit Hilfe eines Thermoelementes kann die Oberflächentemperatur des Tiegels gemessen und durch Regulierung der Ofenleistung auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Der Innenraum des Ofens wird mit einem Deckel verschlossen. Durch eine kleine Öffnung in der Mitte dieses Deckels kann nun die jeweilige Ausgangslösung in den Tiegel getropft werden. Nach der gewünschten Verweilzeit wird der Tiegel samt Pyrolyseprodukt entnommen und entleert. Nach dem erneuten Einsetzen des Tiegels in den Ofen und Erreichen der gewünschten Oberflächentemperatur kann eine weitere Charge hergestellt werden.

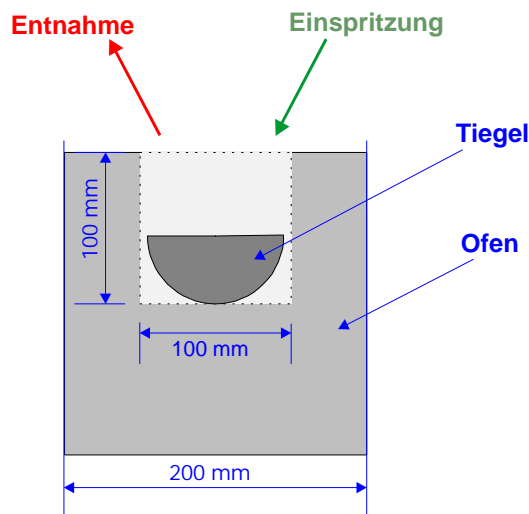


Abbildung 3.1: Tiegelofen zur diskontinuierlichen Durchführung der Tropfenpyrolyse.

Mit dieser Anordnung kann man mit geringem Aufwand eine für die spätere Charakterisierung ausreichende Menge Mischoxid präparieren. Somit können prinzipielle Einflüsse des Verfahrens auf das Pyrolyseprodukt, z.B. die Zusammensetzung der Ausgangslösung, die Oberflächentemperatur oder die Verweilzeit im Ofen, auf einfache Weise erarbeitet werden.

Bei der katalytischen Nachbehandlung lösemittelbeladener Abluft ist ein Katalysatormaterial anzustreben, bei dem gleichzeitig eine möglichst große spezifische Oberfläche und eine vollständig ausgebildete perowskitische Gitterstruktur vorliegt. Um die geeigneten Betriebsparameter bei der Tropfenpyrolyse für die Präparation solch eines Produktes herauszufinden, wurden Reihenversuche im oben

gezeigten Tiegelofen durchgeführt. Als Charakteristika der präparierten Pulver wurden die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode und die Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie (Pulververfahren) ermittelt.

Bei den Reihenversuchen wurde die Oberflächentemperatur des Tiegels schrittweise in 50°-Intervallen von 500° auf 700°C erhöht. Die Verweilzeit des Produktes im Ofen bei einer bestimmten Temperatur betrug 1, 5 oder 10 Minuten. Die Ausgangslösung enthielt dabei stets eine den Metallkationen äquimolare Menge Glucose. Zum Eintropfen einer bestimmten Menge Lösung wurde eine Kolbenbürette verwendet. Die Ergebnisse aus der nachfolgenden Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode sind in Tabelle 3.1 aufgeführt:

Tabelle 3.1: *Spezifische Oberflächen in m^2/g ermittelt nach der BET-Methode bei verschiedenen Verweilzeiten und Pyrolysetemperaturen.*

Pyrolysetemperatur / °C	Verweilzeit		
	1 min	5 min	10 min
500	42,5	42,4	44,4
550	38,1	39,0	39,0
600	33,8	39,5	38,8
650	36,8	38,3	41,8
700	29,4	21,5	28,6

Wie zu erwarten, nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur die spezifische Oberfläche der Proben ab. Dies ist auf eine zunehmende Sinterung zurückzuführen. Ein Einfluß der Verweilzeit auf die spezifische Oberfläche ist hingegen nicht festzustellen.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen konnte die perowskitische Kristallstruktur des LaMnO_3 unabhängig von der Verweilzeit erst bei einer Pyrolysetemperatur von 700°C eindeutig nachgewiesen werden². Als Kriterium für die Identifizierung wurden Literaturdaten des JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) herangezogen. Die Daten der PDF-(Powder Diffraction File)-Karte eines LaMnO_3 -Perowskits sind in Kapitel 9.1.1 aufgeführt. Betrachtet wurden die 12 Peaks mit der nach PDF-Karte größten Intensität. Waren diese 12 Peaks mit den zugehörigen Intensitäten in der Probe erkennbar, wurde davon ausgegangen, daß das perowskitische Kristallgitter vollständig ausgebildet war. In der nachfolgenden Tabelle 3.2 ist die Anzahl der bei der Röntgendiffraktometrie beobachteten, zur perowskitischen Kristallstruktur gehörenden Peaks der bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten hergestellten Proben zu sehen. Mit abnehmender Pyrolysetemperatur war eine zunehmende Röntgenamorphie festzustellen. Bei keiner der Proben wurden andere kristalline Phasen, z.B. die binären Oxide La_2O_3 oder Mn_2O_3 , detektiert.

² Aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen wäre die richtige Schreibweise $\text{LaMnO}_{3,15}$. Zur Vereinfachung wird jedoch die auch anderswo übliche Schreibweise LaMnO_3 beibehalten.

Tabelle 3.2: Anzahl der bei den Proben identifizierten Perowskitpeaks mit der laut PDF-Karte größten Intensität bei verschiedenen Verweilzeiten und Pyrolysetemperaturen.

Pyrolysetemperatur / °C	Verweilzeit		
	1 min	5 min	10 min
500	2	2	3
550	4	7	7
600	8	7	7
650	10	10	8
700	12	12	12

Dieser röntgenographische Befund konnte aufgrund der Farbe des Pyrolyseproduktes bestätigt werden: Der LaMnO_3 -Perowskit weist eine intensive schwarzblaue Farbe auf, während die röntgenamorphen Proben ein braunes Aussehen besitzen.

Zusammenfassend deutet dieser Befund darauf hin, daß die Größe der kristallinen Partikeln und somit der kristalline Anteil im Pyrolyseprodukt mit steigender Temperatur der Tiegeloberfläche zunimmt. Hingegen konnte ein Einfluß der Verweilzeit auf die Kristallstruktur der jeweiligen Probe nicht nachgewiesen werden.

Zur Ermittlung einer günstigen Zusammensetzung der Ausgangslösung wurde der Anteil der Glucose, bezogen auf die Gesamtmenge der Metallkationen, zu halb-, äqui- und doppeltmolar variiert. Die spezifischen Oberflächen der Proben sind in der nachfolgenden Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Verweilzeit im Tiegelofen betrug jeweils 10 Minuten.

Tabelle 3.3: Spezifische Oberflächen (BET) der Proben in m^2/g bei verschiedenen Glucosegehalten der Ausgangslösung und Pyrolysetemperaturen.

Pyrolysetemperatur / °C	Glucosegehalt		
	halbmolar	äquimolar	doppeltmolar
500	42,5	44,4	33,6
550	38,1	39,0	25,6
600	33,8	38,8	22,2
650	36,8	41,8	16,2
700	22,6	28,6	15,6

Wie in Tabelle 3.3 zu erkennen, besitzen die Proben, die mit der äquimolaren Glucosemenge hergestellt wurden, bei allen Pyrolysetemperaturen die größten spezifischen Oberflächen. Dieser Befund bestätigt die Überlegung, daß einerseits ein zu hoher Gehalt an Glucose das Zerteilen der Tropfen aufgrund der Viskositäts-erhöhung hemmt und andererseits die Zersetzung einer zu kleinen Menge Glucose zu einem ungenügenden Zerteilen der ursprünglichen Tropfen führt.

Kontinuierliche Realisierung der Tropfenpyrolyse

Auf kontinuierliche Weise wurde das Verfahren der Tropfenpyrolyse in einem *Drehrohrföfen* durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit benutzten Ofens ist in folgender Abbildung zu sehen:

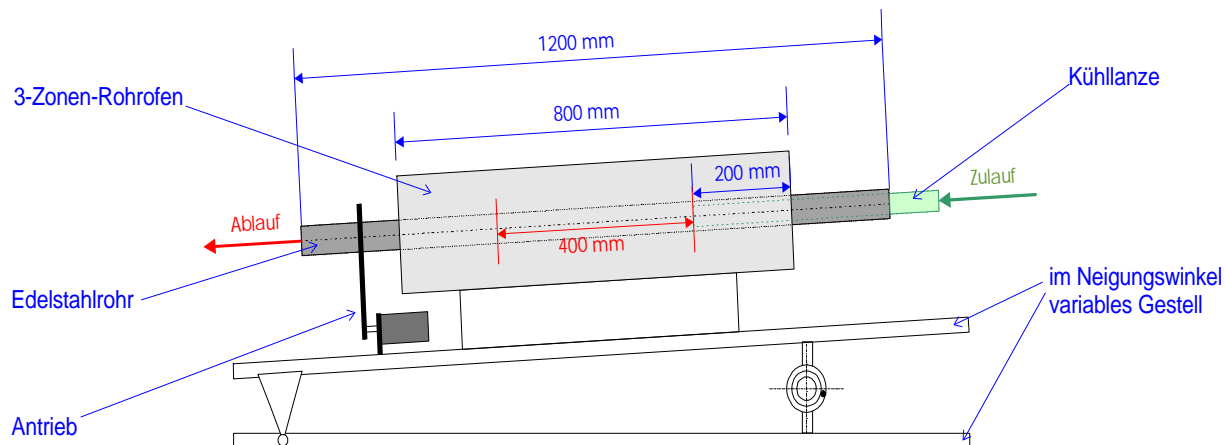


Abbildung 3.2: *Drehrohrföfen zur kontinuierlichen Durchführung der Tropfenpyrolyse.*

Das Innere eines Edelstahlrohres von 1,2 m Länge und 5,5 cm Innendurchmesser stellt die heiße Oberfläche für den Pyrolyseprozeß. Das Rohr ist außerhalb des Ofens drehbar gelagert und angetrieben. Der Ofen selbst ist in drei separat regelbare Heizzonen aufgeteilt, was zu einem ausgeglichenen Temperaturprofil in Längsrichtung beiträgt. In den zentralen 40 cm des Edelstahlrohres, der sog. *heißen Zone*, wird jeweils die gewünschte Oberflächentemperatur (max. 700°C) eingestellt. Die Ausgangslösung wird mittels einer Membrandosierpumpe zu Beginn dieser heißen Zone in das Edelstahlrohr getropft. Die Zuführung durch eine 1/8"-Edelstahlleitung befindet sich dabei in einer wasserdurchströmten Kühllanze, um eine vorzeitige Zersetzung der Lösung zu vermeiden und somit den Prozeß bei definierten Bedingungen zu starten. Die gesamte Apparatur kann mit Hilfe eines Gestelles stufenlos bis zu einem Winkel von 10° gegenüber der Horizontalen geneigt werden. Durch die Kombination von Drehgeschwindigkeit und Neigungswinkel des Rohres können verschiedene Verweilzeiten des Produktes in der heißen Zone realisiert werden. Aufgrund von Wärmeverlusten an den beiden Rohrenden und damit hier deutlich geringeren Oberflächentemperaturen dient das untere Drittel des Rohres lediglich zum Austrag des Produktes. Die rieselfähigen Pulver werden in einer Porzellanschale aufgefangen. Da beim Pyrolyseprozeß giftige bzw. korrosive Nebenprodukte entstehen, ist das Rohr aus säurebeständigem Stahl gefertigt und die ganze Apparatur unter einem Abzug platziert.

Basierend auf den mit dem Tiegelofen erzielten Ergebnissen, wurden zur kontinuierlichen Herstellung größerer Mengen LaMnO_3 jeweils 1 Mol Lanthan- und Mangannitrat zusammen mit 2 Mol Glucose in 1 Liter demineralisiertem Wasser gelöst.

Ebenfalls aus den Reihenversuchen im Tiegelofen war bekannt, daß eine Oberflächentemperatur von 700°C nötig ist, um die vollständige Ausbildung der perowskitischen Kristallstruktur im Produkt LaMnO_3 zu gewährleisten (s. Tabelle 3.2). Da die Verweilzeit keinen Einfluß sowohl auf die spezifische Oberfläche als auch die Kristallinität besitzt, wurde die Aufenthaltszeit der Probe in der heißen Zone des Edelstahlrohres zu 10 Minuten gewählt.

Für die kontinuierliche Herstellung perowskitischer Aktivkomponente wurden letztendlich folgende Einstellungen am Drehrohrföfen vorgenommen:

Tabelle 3.4: *Betriebsparameter des Drehrohrföfens für die kontinuierliche Herstellung perowskitischer Aktivkomponente.*

Oberflächentemperatur in der heißen Zone	700°C
Neigungswinkel gegenüber der Horizontalen	3,5°
Umdrehungsgeschwindigkeit des Edelstahlrohres	3 U/min
Verweilzeit des Produktes in der heißen Zone	10 Minuten
Förderleistung der Membrandosierpumpe	ca. 7 ml/min

Mit der in der obigen Tabelle angegebenen Förderleistung an Ausgangslösung konnten etwa 1,5 g/min LaMnO_3 produziert werden. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit rund 3 Kilogramm LaMnO_3 (Bezeichnung nachfolgend: *TP700*) mit den in Tabelle 3.4 genannten Bedingungen hergestellt.

3.1.2 Eintrocknen und Kalzinieren der Ausgangslösung

Neben der Herstellung des perowskitischen Mischoxids LaMnO_3 mit der Tropfenpyrolyse wurde die Aktivkomponente zum Vergleich auch durch das Eintrocknen und Kalzinieren einer Ausgangslösung präpariert.

Das Eintrocknen und Kalzinieren einer Ausgangslösung wird bereits seit längerer Zeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik für die Präparation von Metalloxiden, u.a. auch von Perowskiten angewandt [97]. Folgende Vorschrift wurde für die Herstellung ternärer Metalloxide entwickelt:

In einer Abdampfschale wird eine wäßrige, 2-molare Lösung entsprechend dem molaren Verhältnis der Metallionen im Perowskit aus den Nitraten angesetzt. Zur Viskositätserhöhung wird diese Lösung mit 1 Gew.-% Hydroxyethylcellulose versetzt und unter Absaugen der Ofenatmosphäre eingedampft. Der entstandene, feste Rückstand wird in einem Mörser fein zerkleinert und anschließend sechs Stunden lang kalziniert. In Tabelle 3.5 ist das hierbei verwendete Temperaturprogramm aufgeführt.

Tabelle 3.5: Temperaturprogramm bei der Präparation perowskitischer Oxide.

Vorgang	Trocknung			Kalzinierung		
	Aufheizen	Trocknen	Abkühlen	Aufheizen	Kalzinieren	Abkühlen
Temperatur / °C	von 25 auf 105	105	von 105 auf 25	von 25 auf T_{\max}	T_{\max}	von T_{\max} auf 25
Zeit / min	60	120	60	60	360	240

Die Erhöhung der Viskosität der Nitratlösung mit Hydroxyethylcellulose soll sicherstellen, daß sich die Ausgangsstoffe beim Eintrocknen der Lösung nicht entmischen sondern fein verteilt nebeneinander vorliegen bleiben.

Auch bei diesem Verfahren ist die Bildung des Perowskitkristalls von der Kalzinierungstemperatur T_{\max} abhängig. Die Perowskitstruktur ist bereits bei 650°C nachzuweisen [97]. Allerdings sind bei diesen Bedingungen auch noch die binären Oxide La_2O_3 und Mn_2O_3 vorhanden. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur nimmt die Intensität der Peaks der binären Oxide zugunsten der Peaks des Perowskits ab, bis bei einer Kalzinierungstemperatur von $T_{\max} = 1050^\circ\text{C}$ nur noch die reine Perowskitphase detektiert werden kann. Allerdings sind die spezifischen Oberflächen der bei einer solch hohen Temperatur hergestellten Proben sehr niedrig. Durch eine Abwandlung der Präparationsvorschrift konnte die spezifische Oberfläche deutlich gesteigert werden: Die Kalzinierungstemperatur T_{\max} wurde auf 750°C abgesenkt und der Ausgangslösung zusätzlich Glucose als Porenbildner zugesetzt. Dadurch bildet sich bereits beim Eindampfen der Lösung ein voluminöser Feststoff mit hoher Porosität.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit perowskitische Oxide nach zwei Varianten des zuvor beschriebenen Verfahrens hergestellt:

- Eintrocknen der Ausgangslösung und anschließendes Kalzinieren bei $T_{\max} = 1050^\circ\text{C}$. Das hieraus resultierende Produkt wird im folgenden *EK1050* genannt.
- Zugabe einer, bezogen auf die Metallkationen, äquimolaren Menge Glucose. Somit lag bis auf den Viskositätserhöher Hydroxyethylcellulose die gleiche Ausgangslösung wie bei der Tropfenpyrolyse (s. Kapitel 3.1.1) vor. Zusätzliches Absenken der Kalzinierungstemperatur auf $T_{\max} = 750^\circ\text{C}$. Die aus dieser Variante resultierende Aktivkomponente erhält die Bezeichnung *EKG750*.

Die Perowskitpräparation nach diesen Vorgehensweisen ist sehr zeitintensiv. Aufgrund der Größe der zur Verfügung gestandenen Kammeröfen konnten nur Abdampfschalen mit einem Inhalt von etwa 10 ml Ausgangslösung verwendet und dadurch nur ungefähr 2,4 g Feststoff pro Tag hergestellt werden.

3.1.3 Vergleich der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Aktivkomponenten

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Verfahren führen zu Aktivkomponenten mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Texturen.

Diese Unterschiede wurden mit Hilfe von Messungen der spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode, der Quecksilberporosimetrie und Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) verdeutlicht. Außer für die REM-Aufnahmen wurden dabei die pulverförmigen Mischoxide zur Meßvorbereitung durch trockenes Kompaktieren mit Stempel und Matrize ohne Zusätze von Bindemitteln zu kleinen zylindrischen Tabletten verpreßt.

Im folgenden sind die Ergebnisse aus den einzelnen Untersuchungen der verschiedenen Aktivkomponenten aufgeführt:

- **Aktivkomponente EK1050**

spezifische Oberfläche (BET): $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$

Porosität: 54%

mittlerer Porendurchmesser: 683 nm

Die nachfolgende Abbildung 3.3 zeigt die REM-Aufnahmen der pulverförmigen Probe *EK1050*. Auf der linken Seite ist die Aufnahme mit einer Vergrößerung von 1:200 zu sehen, was eine Bildkantenlänge von $500 \mu\text{m}$ bedeutet. Bei dieser Vergrößerung ist die Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Die rechte Aufnahme besitzt eine Vergrößerung von 1:5000. Dies entspricht einer Bildkantenlänge von $20 \mu\text{m}$ und erlaubt damit einen Blick auf die Textur der jeweiligen Probe. Wie in der linken Aufnahme zu erkennen, besitzt die Probe Partikeln mit Durchmessern etwa zwischen $1 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$. Dabei zeigt die Größenverteilung keine Besonderheit. Es liegen zwischen der unteren und oberen Grenze alle Abmessungen vor, ohne daß ein bestimmter Partikeldurchmesser dominiert. In der rechten Aufnahme kann man eine unporöse und kristalline Textur erkennen.

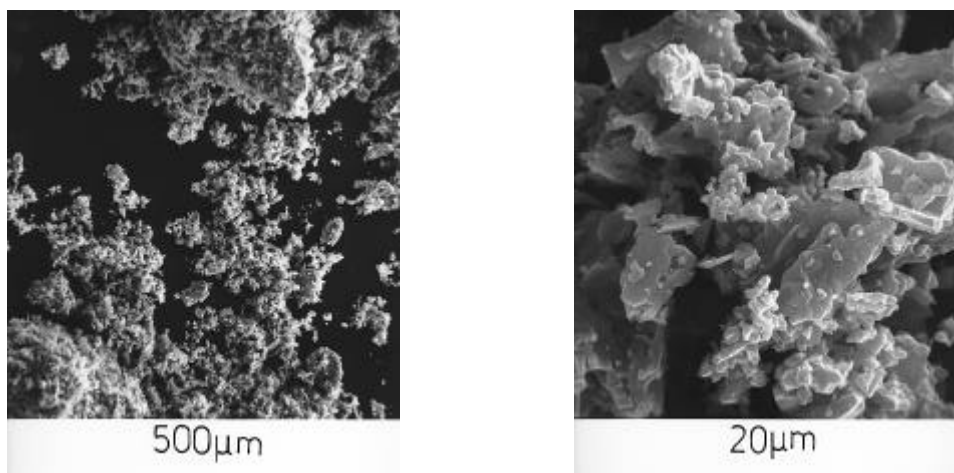


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe *EK1050*, Vergrößerung links: 1:200, rechts: 1:5000.

- **Aktivkomponente EKG750**

spezifische Oberfläche (BET): 12,1 m²/g

Porosität: 55%

mittlerer Porendurchmesser: 56 nm

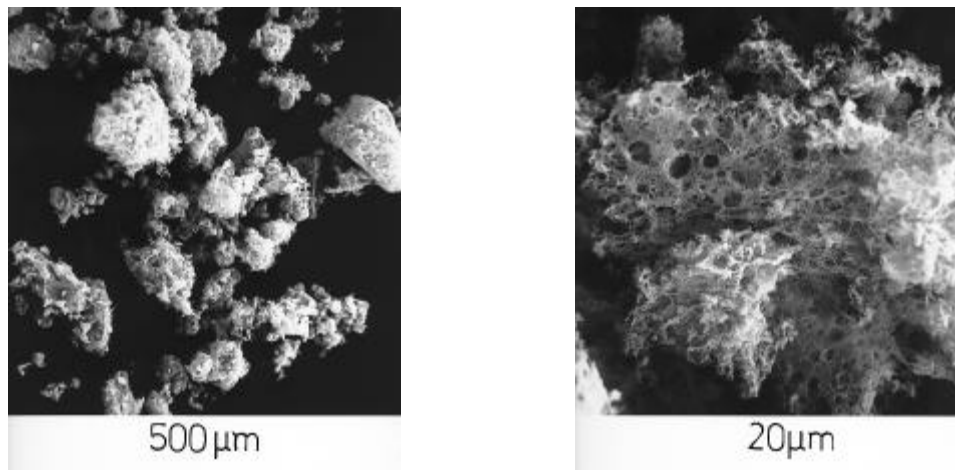


Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe *EKG750*,
Vergrößerung links: 1:200, rechts: 1:5000.

Die REM-Aufnahmen der durch Eintrocknen der Ausgangslösung mit Glucose und anschließendem Kalzinieren bei 750°C hergestellten Probe *EKG750* zeigen Partikeln mit den gleichen Größen wie die der Probe *EK1050*. Es liegen sowohl Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 1 µm als auch mit 100 µm vor. Allerdings ist der Anteil der größeren Partikeln bei *EKG750* wesentlich höher. Dies liegt auch daran, daß die Primärpartikeln teilweise Agglomerate gebildet haben.

Die rechte Aufnahme in der Abbildung 3.4 mit der Vergrößerung von 1:5000 zeigt eine Textur mit feingliedrigen Poren. Dies wird auch durch den mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen, mittleren Porendurchmesser von 56 nm bestätigt. Die Porosität der tablettierte Probe konnte hingegen durch die Zugabe des Porenbildners und das Absenken der Kalzinierungstemperatur kaum gesteigert werden. Die spezifische Oberfläche von *EKG750* ist allerdings dreimal größer verglichen mit *EK1050*.

- **Aktivkomponente TP700**

spezifische Oberfläche (BET)³: 16,7 - 22,8 m²/g

Porosität: 71%

mittlerer Porendurchmesser: 150 nm

Die mit der Tropfenpyrolyse hergestellte Probe *TP700* besitzt Partikeln und Agglomerate mit den gleichen Größen wie *EKG750*. Die entsprechenden REM-Aufnahmen in Abbildung 3.4 und 3.5 lassen kaum einen Unterschied erkennen.

³ Die Aktivkomponente *TP700* wurde mehrmals bei den in Kapitel 3.1.1 aufgeführten Betriebsparametern im Drehrohrföfen hergestellt. Hierbei wurden unterschiedliche spezifische Oberflächen erhalten.

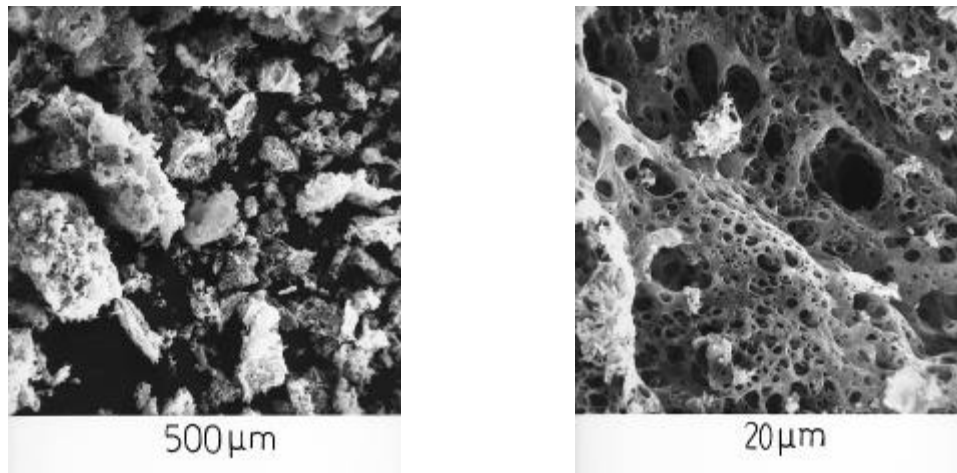


Abbildung 3.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe TP700, Vergrößerung links: 1:200, rechts: 1:5000.

Zusätzlich zu den Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde bei der Probe aus dem Verfahren der Tropfenpyrolyse eine Analyse der Partikelgrößenverteilung mit der Methode der Laserbeugung durchgeführt. Diese bestätigte den optischen Befund und ergab eine Größenverteilung zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ und einem Medianwert d_{50} von $25\text{ }\mu\text{m}$. Das komplette Analyseergebnis von TP700 ist zusammen mit dem Röntgenbeugungsdiagramm und der Porendurchmesser- und -verteilung in Kapitel 9.1.1 aufgeführt.

In der rechten Aufnahme der Abbildung 3.5 ist die sehr poröse, schwammartige Textur der Komponente TP700 zu erkennen. Sowohl diese REM-Aufnahme als auch die gemessene Porosität weisen auf deutlich mehr Poren im Vergleich zur Komponente EKG750 hin. Somit kann die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch das Verfahren der Tropfenpyrolyse im wesentlichen auf die Schaffung innerer Oberfläche, in Form einer gesteigerten Porosität zurückgeführt werden.

Ein direkter Vergleich der spezifischen Oberflächen der aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren stammenden perowskitischen Komponenten ist fragwürdig, da die Proben jeweils unterschiedlich hohen Maximaltemperaturen und damit unterschiedlich starken Sinterungseinflüssen ausgesetzt waren.

Da die Tropfenpyrolyse im Drehrohrföfen bauartbedingt bei höchstens 700°C durchgeführt werden konnte, wurden für einen Vergleich bei jeweils gleichen Herstellungstemperaturen zwei Wege beschritten: Zum einen wurden Proben durch das Eindampfen und Kalzinieren der Ausgangslösung bei lediglich $T_{\text{max}} = 700^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Eine unvollständige Umsetzung der Edukte in den Perowskit wurde hierbei bewußt in Kauf genommen. Zum anderen wurden Proben, die mit der Tropfenpyrolyse hergestellt wurden, zusätzlich dem jeweiligen beim Eintrocknen und Kalzinieren der Ausgangslösung benutzten Temperaturprogramm (s. Kapitel 3.1.2) unterworfen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die spezifischen Oberflächen (BET-Methode) in Abhängigkeit von der jeweils maximalen Temperatur, der die Proben ausgesetzt waren, aufgeführt:

Tabelle 3.6: *Spezifische Oberflächen (BET) in m^2/g der Proben aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren, jeweils einer gleichen Maximaltemperatur ausgesetzt.*

T_{\max} / °C	Probe		
	<i>EK</i>	<i>EKG</i>	<i>TP</i>
700	11,0	19,6	22,8
750	9,3	12,1	19,4
1050	4,2	2,0	1,2

Man erkennt, daß die mit dem Verfahren der Tropfenpyrolyse hergestellten Proben (*TP*) bei 700° und 750°C die größten spezifischen Oberflächen besitzen. Lediglich bei einer T_{\max} von 1050°C trifft dies nicht mehr zu. Das durch die rasche Zersetzung der Glucose herbeigeführte Zerteilen der ursprünglichen Tropfen führt also meistens zu einer größeren spezifischen Oberfläche.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Tropfenpyrolyse im Drehrohr-ofen ein geeignetes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von LaMnO_3 in technisch relevanten Mengen mit den bei der katalytischen Nachverbrennung von organischen Spezies gewünschten Spezifikationen, große spezifische Oberfläche und perowskitische Kristallstruktur, darstellt. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgende Formgebung überwiegend die Aktivkomponente *TP700* verwendet.

3.2 Katalysatorformgebung

Für den praktischen Einsatz der aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren stammenden, pulverförmigen Aktivkomponenten in kontinuierlich betriebenen Festbettreaktoren ist es nötig, die Oxide zu Formkörpern zu verarbeiten.

Die Herstellung von Katalysatorformkörpern, beginnend bei den Ausgangskomponenten bis zum fertigen Endprodukt, läßt sich zwar in einzelne Verfahrensschritte, wie die Massenaufbereitung, Formgebung, Temperaturbehandlung, unterteilen, aber die einzelnen Schritte innerhalb der Präparation sind eng miteinander verknüpft und bestimmen die Qualität des Endproduktes bzw. die Eigenschaften der Katalysatoren. Der Formgebungsprozeß muß daher immer als Ganzes betrachtet werden.

Die Formkörper sollten neben ihren katalytischen Eigenschaften einigen grundlegenden Anforderungen genügen:

- Die Formkörper müssen eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Der Einsatz in Festbettreaktoren ist verknüpft mit Beanspruchungen beim Betrieb sowie beim Befüllen und Entleeren des Reaktors.

- Die Form der Katalysatoren sollte möglichst einfach sein. Die bei der Herstellung zwangsläufig auftretenden Fehler, z.B. Risse oder Inhomogenitäten, werden sich um so deutlicher auf die Festigkeit der Katalysatoren auswirken, je komplexer ihre Geometrie ist.
- Die Katalysatoren sollten mit möglichst wenigen Zusatzstoffen hergestellt werden können. Die aus der Tropfenpyrolyse stammende Aktivkomponente weist bereits die gewünschten Spezifikationen für den Einsatz bei der katalytischen Nachverbrennung auf. Bei der Herstellung benötigte Zusatz- und Hilfsstoffe verschlechtern meist die katalytischen Eigenschaften der Formkörper verglichen mit der reinen Aktivkomponente.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Formgebungsprozesse werden im folgenden dargestellt. Die Spezifikationen der hierbei benutzten zusätzlichen Chemikalien und Geräte sind in Kapitel 9.1.2 angegeben.

3.2.1 Herstellung von Katalysatorgranulaten

Für den Einsatz in Reihenversuchen zur Ermittlung der katalytischen Aktivität wurden die pulverförmigen Oxide zu unregelmäßig geformten Granulaten verarbeitet. Die Formgebung des Granulierens ist dabei auf zwei Verfahrensschritte beschränkt: Durch trockenes Kompaktieren mit einer Tablettenpresse wurden die Aktivkomponentenpulver ohne Zusatz eines Bindemittels zuerst zu kleinen Zylindern verarbeitet. Durch anschließendes Zerkleinern und Sieben erhielt man die gewünschten Granulate in einer Siebfraktion zwischen 1,0 und 1,4 mm. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß keinerlei Hilfsstoffe für die Formgebung benötigt werden und die katalytischen Eigenschaften der fertigen Formkörper somit nicht durch Zusätze beeinflusst werden können. Der Nachteil ist, daß mit der zur Verfügung stehenden apparativen Ausrüstung ein großer zeitlicher Aufwand für die Präparation bereits kleiner Mengen Granulate erforderlich ist.

3.2.2 Herstellung von Schalenkontakten

Um Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen möglichst nicht durch den inneren Stofftransport zu verfälschen, wurde der Perowskit unter Benutzung verschiedener Haftmittel als dünne Schicht auf inerte, unporöse Steatit(Magnesiumsilikat)kugeln von 3 mm Durchmesser aufgetragen. Die hierbei benutzte, pulverförmige Aktivkomponente *TP700* besaß eine spezifische Oberfläche von $20,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Schalenkatalysatoren wurden nach folgender Vorschrift präpariert:

In ein Becherglas ($V = 1000 \text{ cm}^3$) werden 380 g Steatitkugeln und 2 g *TP700* eingewogen. Das Becherglas wird auf einem Rütteltisch befestigt. Anschließend werden unter ständigem Rütteln mit Hilfe einer Bürette 2 ml des jeweiligen Haftmittels tröpfchenweise zugegeben. Dadurch bleibt das Aktivkomponentenpulver als dünne, gleichmäßige Schicht auf den Steatitkugeln haften. Für die mittlere Schalendicke wurde ein Wert von etwa

4 μm errechnet. Es ist hier anzumerken, daß von den ursprünglich eingewogenen 2 g Aktivkomponente etwa 10% an der Becherwand haften bleiben und somit für den Aufbau der Schale fehlen. Der so hergestellte Schalenkatalysator wird getrocknet, bei 550°C kalziniert und abschließend auf Raumtemperatur abgekühlt:

Tabelle 3.7: *Temperaturprogramm beim Trocknen und Kalzinieren der Schalenkatalysatoren.*

Vorgang	Aufheizen	Trocknen	Aufheizen	Kalziniere	Abkühlen
Temperatur / °C	von 25 auf 120	120	von 120 auf 550	550	von 550 auf 25
Zeit / min	120	120	60	240	120

Jeweils 2 ml der folgenden Haftmittel wurden zur Präparation der perowskitischen Schalenkontakte benutzt:

- **SiO₂-Sol**

Aus einem 40%-igen SiO₂-Sol (Ludox AS40) und demineralisiertem Wasser wurden anorganische Binder in drei unterschiedlichen Zusammensetzungen angefertigt.

In der nachfolgenden Tabelle 3.8 sind die Zusammensetzungen dieser anorganischen Haftmittel mit den Bezeichnungen der damit präparierten Schalenkatalysatoren, geordnet nach zunehmender Haftmittelkonzentration, aufgeführt:

Tabelle 3.8: *Zusammensetzung der benutzten anorganischen Haftmittel und Namen der damit hergestellten Schalenkontakte.*

Katalysatorname	SK-LU12	SK-LU11	SK-LU21
Haftmittel			
dem. Wasser	10 ml	5 ml	5 ml
SiO ₂ -Sol (Ludox AS40)	5 ml	5 ml	10 ml

- **Hydroxyethylcellulose**

Es wurde eine Lösung benutzt, die durch 1-stündiges Mischen von 0,5 g pulverförmiger Hydroxyethylcellulose und 20 ml demineralisiertem Wasser in einem Magnetrührer hergestellt wurde. Der damit präparierte Schalenkontakt wird im folgenden *SK-HEC* genannt.

- **Glycerin**

Der Kontakt mit der Bezeichnung *SK-GLY* wurde mit Glycerin hergestellt.

3.2.3 Herstellung von Extrudaten

Die Herstellung katalytisch aktiver Formkörper durch Extrusion bzw. Strangpressen läßt sich generell in folgende Verfahrensschritte unterteilen:

- Herstellung eines Versatzes (Massenaufbereitung)

- Formgebung durch Strangpressen
- Trocknung und Kalzinierung

Die einzelnen in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Verfahrensschritte sind im folgenden beschrieben:

Massenaufbereitung

Als Massenaufbereitung wird hier die Zusammenstellung des Versatzes sowie dessen Aufbereitung zu einer bildsamen Masse bezeichnet.

Der Versatz beschreibt die Zusammensetzung einer keramischen Masse. Diese stellt ein heterogenes Gebilde aus einer oder mehreren festen Phasen, den keramischen Rohstoffen, und einer oder mehreren fluiden Phasen dar. Um die später notwendigen bildsamen Eigenschaften einzustellen, müssen eventuell Hilfsstoffe, z.B. Plastifizierungsmittel, zugesetzt werden. Darüber hinaus kommen bei der Herstellung von Katalysatoren weitere Bestandteile, wie die Aktivkomponente, hinzu. Bei der Aufarbeitung zu einer keramischen Masse werden die Versatzkomponenten miteinander vermengt und möglichst homogen vermischt.

Aufgrund der bei der Formgebung durch Extrusion nötigen Eigenschaften der Gesamtmasse ist die Wahl der angemessenen Zusammensetzung des Versatzes von entscheidender Bedeutung. Hierbei spielt die praktische Erfahrung eine wichtige Rolle. Die Vorgehensweise für die Präparation perowskitischer Formkörper mittels Extrusion war wie folgt:

A) Zuerst wurden Extrudate auf der Basis von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Pseudoböhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) mit Beimischungen der perowskitischen Aktivkomponente *TP700* hergestellt. Formkörper mit dem Hauptbestandteil $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ sowie Anteilen von Metalloxiden von ca. 6% wurden bereits im Rahmen der Dissertation von A. ROTH am Institut für Chemische Verfahrenstechnik präpariert [88]. Folgende Feststoffe wurden in der vorliegenden Arbeit für den Versatz benutzt:

- Pseudoböhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) als Trägermaterial,
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Magerungskomponente,
- *TP700* mit einer spezifischen Oberfläche von $16,9 \text{ m}^2/\text{g}$ als Aktivkomponente.

Dazu kamen als Zusatzstoffe:

- Alginat (Alginsäure-Ammoniumsalz : demineralisiertes Wasser = 13 : 100, 24 h vor Gebrauch angesetzt) als Plastifizierungsmittel,
- teilweise kolloidale Kieselsäurelösung oder hochkonzentriertes SiO_2 -Sol als Binder zur Steigerung der mechanischen Festigkeit der späteren Formkörper,
- teilweise Essigsäure als Peptisierer, ebenfalls zur Steigerung der mechanischen Festigkeit der späteren Formkörper.

B) Aufbauend auf den Erfahrungen, die bei der Extrusion der Formkörper auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid erzielt wurden, konnten anschließend Katalysatoren mit reinem LaMnO_3 (TP700 mit einer spezifischen Oberfläche von $16,7 \text{ m}^2/\text{g}$) als einzigem Feststoff durch Strangpressen hergestellt werden.

Basierend auf Literaturangaben (s. Kapitel 2.4) wurde zunächst versucht, Extrudate ausgehend von Versätzen, die nur aus der pulverförmigen, perowskitischen Aktivkomponente und verschiedenen Anteilen demineralisiertem Wasser bestanden, herzustellen. Dies führte allerdings stets zu Massen mit einer nicht ausreichenden Bildsamkeit. Somit wurden auch hier bei allen Versätzen das oben bei der Vorgehensweise A) genannte Plastifizierungsmittel sowie die siliciumhaltigen Binder für eine Steigerung der mechanischen Festigkeit der Formkörper benutzt. Um den Einfluß der Binderzugabe zum Versatz zu untersuchen, wurde außerdem nach zwei verschiedenen Methoden vorgegangen:

- Vorgehensweise „LU“: Die Zugabe eines siliciumhaltigen Binders (hochkonzentriertes SiO_2 -Sol: Ludox AS40) erfolgte direkt zum Versatz aus Aktivkomponente und Plastifizierungsmittel.
- Vorgehensweise „KS“: Das Plastifizierungsmittel wurde 24 h vor Gebrauch aus Alginsäure-Ammoniumsalz, einem siliciumhaltigen Binder (kolloidale Kieselsäurelösung) und demineralisiertem Wasser angesetzt. Die eigentliche Versatzerstellung erfolgte anschließend aus der pulverförmigen Aktivkomponente und dem siliciumhaltigen Plastifizierungsmittel.

Die genaue Zusammensetzung aller in der vorliegenden Arbeit benutzten Versätze und die Bezeichnung der daraus resultierenden Katalysatoren sind in Kapitel 9.1.2 zusammengefaßt. Die Bezeichnungen setzen sich aus dem rechnerischen Gewichtsanteil LaMnO_3 im fertigen Kontakt und der Vorgehensweise der Binderzugabe zusammen. Hierbei wurde angenommen, daß bei der Kalzinierung die organischen Versatzbestandteile vollständig zersetzt und die anorganischen Binder in SiO_2 umgewandelt werden.

Die exakten Anteile der Zusatzstoffe konnten je nach Versatz schwanken. Dies rührt daher, daß die Eigenschaften des Plastifizierungsmittels Alginat je nach Ansatz leicht differieren. Um dennoch eine erfolgreiche Formgebung durchführen zu können, war es bei einigen Versätzen erforderlich, die Zusammensetzung zu variieren bzw. zusätzlich demineralisiertes Wasser zuzugeben. Als anzustrebendes Vorbild für die Konsistenz des Versatzes ist plastischer Ton zu nennen. Dieser besitzt für die Formgebung mittels Strangpressen ideale rheologische Eigenschaften [88].

Die Aufbereitung des Versatzes zu einer bildsamen Masse wurde je nach Umfang des Ansatzes entweder maschinell in einem Tellermischer oder mit einem Pistill und Mörser durchgeführt. Nach dem Vormischen der Feststoffe von ca. 2 min wurden die Zusatzstoffe zugegeben und der gesamte Versatz anschließend 20 min intensiv vermengt.

Strangpressen

Die Formgebung der Katalysatoren mittels Extrusion erfolgte in einer diskontinuierlich arbeitenden Strangpresse. Dazu wurde die zu verformende Masse zunächst in einen zylindrischen Vorratsbehälter ($d_i = 49 \text{ mm}$) eingefüllt und anschließend mit einem hydraulisch angetriebenen Kolben bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit durch ein Mundstück gepreßt (s. Abbildung 3.6).

Vor der endgültigen Formgebung wurde der jeweilige Versatz zur weiteren Homogenisierung und Entfernung eventuell vorhandener Lufteinschlüsse zweimal mit maximaler Kolbengeschwindigkeit von 25 cm/min durch ein Mundstück mit einer Bohrung von 2 mm gefördert. Selbst kleinste Lufteinschlüsse würden sich bei der späteren Temperaturbehandlung der Extrudate störend bemerkbar machen, da sie zu Beschädigungen führen.

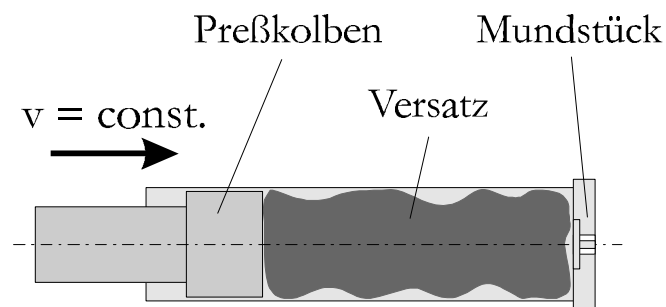


Abbildung 3.6: *Prinzipische Skizze der Formgebung durch das Strangpressen.*

Die Formgebung selbst erfolgte abschließend bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit des Preßkolbens von etwa 2 cm/min durch das jeweilige Mundstück. So konnte man Extrudate in Form von Hohlzylindern mit einem Außendurchmesser von 4 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm durch das in der Abbildung 3.7 dargestellte, zweiteilige Mundstück herstellen.

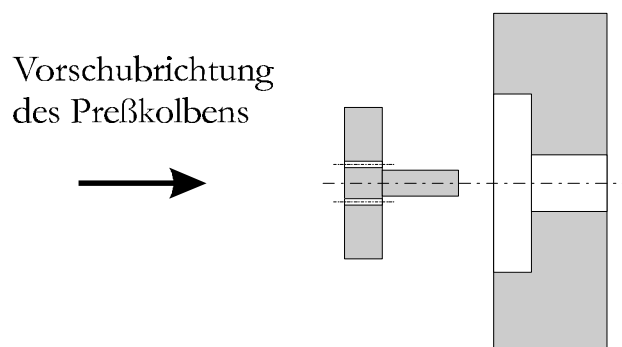


Abbildung 3.7: *Explosionszeichnung des Mundstückes für die Herstellung von Hohlzylindern.*

Der Versatz tritt hierbei durch 5 Bohrungen von 1 mm Durchmesser des Einsatzes und wird zwischen dem Stift des Einsatzes und der Wand des äußeren Mundstückes auf die endgültige Form gebracht. Bei der Herstellung von Vollzylindern mit 1 mm bzw. 2 mm Durchmesser besitzt das Mundstück lediglich eine zentrische Bohrung mit der jeweiligen Abmessung.

Trocknung und Kalzinierung

Die entstandenen Stränge wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur an Luft getrocknet, in ca. 15 cm lange Teilstücke zerbrochen und nach dem in Tabelle 3.9 aufgeführten Temperaturprogramm unter ständiger Luftzufuhr in einem Kammerofen wärmebehandelt.

Hierbei wurde nach dem Aufheizen auf 350°C die Temperatur 2 Stunden konstant gehalten, um das Plastifizierungsmittel Alginat zu entfernen. Nach der Kalzinierung bei 900°C wurde über eine Dauer von 18 Stunden bei geschlossenem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt, um Wärmespannungen und dadurch mögliche Beschädigungen der Formkörper zu vermeiden. Eine Kalzinierung unter Luftzufuhr wurde gewählt, da die Extrudate auf Basis von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ nach einer Wärmebehandlung ohne Luftzufuhr eine nicht weiter untersuchte, homogene Aufhellung aufwiesen.

Tabelle 3.9: *Temperaturprogramm beim Trocknen und Kalzinieren der Extrudate.*

Vorgang	Aufheizen	Trocknen	Aufheizen	Kalzinieren	Abkühlen
Temperatur / °C	von 25 auf 350	350	von 350 auf 900	900	von 900 auf 25
Zeit / min	60	120	60	240	1080

Die äußeren Abmessungen der extrudierten Stränge haben nach der angeführten Temperaturbehandlung generell um ca. 5% abgenommen.

Abschließend wurden die kalzinierten Stränge von Hand zu zylindrischen Formkörpern in der jeweils gewünschten Länge zerteilt.

4 Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Katalysatoren

Neben den bereits bei den pulverförmigen Aktivkomponenten angewandten Charakterisierungsmethoden, z.B. der Ermittlung der spezifischen Oberfläche oder Porosität, wurden zusätzlich die mechanische Festigkeit und die katalytischen Eigenschaften der Formkörper bestimmt.

4.1 Ermittlung der mechanischen Festigkeit

Die mechanische Belastbarkeit von Katalysatoren hängt im allgemeinen von verschiedenen Faktoren ab. So spielen die Form, die Zusammensetzung sowie die Kalzinierungstemperatur eine wichtige Rolle. Auch hängt das Ergebnis im großen Maße von der Vorgehensweise bei der Ermittlung der mechanischen Festigkeit, also vom jeweiligen Test selbst ab. In der Praxis existiert eine Vielzahl von Prüfmethoden, die eine oder mehrere unterschiedliche, mechanische Beanspruchungen der Formkörper simulieren und somit eine Quantifizierung ihrer Belastbarkeit ermöglichen [98]. Die Prüfmethoden sind oftmals von Katalysatorherstellern oder industriellen Anwendern auf die jeweiligen Erfordernisse bzw. die Ermittlung der für sie wichtigsten Kenngrößen „zugeschnitten“.

In der vorliegenden Arbeit lagen im wesentlichen zwei unterschiedliche Arten von Formkörpern vor: Schalenkatalysatoren und Extrudate. Für beide Katalysatorarten wurde ein Test zur Ermittlung ihrer mechanischen Festigkeit in Anlehnung an industriell angewandte Prüfmethoden durchgeführt.

4.1.1 Schalenkatalysatoren

Die aus einem inerten Träger und einer dünnen Schicht Aktivkomponente bestehenden Formkörper sind im wesentlichen anfällig gegenüber Abrasion. In Anlehnung an den sog. *LSA-Test* von SOCONY [98] wurde eine einfache Methode zur Quantifizierung der Erosion der jeweiligen Schalenkontakte realisiert.

Hierzu wurden etwa 100 g beschichtete Steatitkugeln in einen Erlenmeyerkolben ($V = 250$ ml) eingewogen und 10 min auf dem bereits bei der Katalysatorherstellung (s. Kapitel 3.2.2) benutzten Rütteltisch bei einer bestimmten Stärke intensiv gemischt. Danach wurde der Inhalt des Becherglases auf einen Sieb mit 0,8 mm Maschenweite gegeben und der Siebrückstand erneut gewogen. Der auf die ursprüngliche Einwaage bezogene Gewichtsverlust wurde anschließend als Maß für die mechanische Festigkeit der Schalenkatalysatoren herangezogen.

4.1.2 Extrudate

Als Charakteristikum für die mechanische Belastbarkeit der mittels Extrusion hergestellten Formkörper wurde die Druckkraft bestimmt, die zu einer Zerstörung der Extrudate führte. Für die Ermittlung dieser maximalen Druckkraft wurde ein sog.

Biegefestigkeitsprüfer (Spezifikation in Kapitel 9.1.2) benutzt. Dabei wird der zu untersuchende Formkörper der Länge nach zwischen zwei planparallelen Platten eingespannt und anschließend die Kraft auf den Katalysator solange kontinuierlich gesteigert bis es zu einer Zerstörung kommt. Um eine ausreichende Sicherheit gegenüber Schwankungen zu besitzen, wurde der Mittelwert aus jeweils zehn Einzelmessungen als Maß für die mechanische Festigkeit eines Extrudats herangezogen.

4.2 Ermittlung der katalytischen Eigenschaften

Die Oxidation von Aceton diene zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften. Hierzu standen zwei Versuchsanlagen zur Verfügung. In der Anlage mit Integralreaktor wurden Vorversuche zur schnellen Messung der Aktivität durchgeführt. Die zweite Anlage mit Zapfstellenreaktor diene zur Bestimmung kinetischer Daten, um das Reaktionsgeschehen quantitativ beschreiben zu können.

Beide Anlagen lassen sich in den Gasmischteil, Reaktionsteil und die Analytik unterteilen. In den Abbildungen 4.1 bzw. 4.2 sind die vereinfachten Fließbilder der Anlagen dargestellt. In Kapitel 9.1.3 sind die Rohrleitungs- und Instrumenten-(R+I)-Fließbilder sowie die technischen Daten der wichtigsten Anlagenteile, Meßgeräte und der für die Versuche verwendeten Gase und des Acetons angeführt.

Im *Gasmischteil* wird mittels thermischer Massendurchflußregler die Verbrennungsluft aus Stickstoff und Sauerstoff gemischt. Die Beladung an Aceton von 0,2 Vol.-% wird mit Hilfe eines Sättigers (S) eingestellt. Bei den verwendeten Sättigern handelt es sich um doppelwandige Glasgefäße, deren Mäntel zur Thermostatisierung von einer Kühlflüssigkeit durchströmt werden. Im Sättiger befindet sich eine Glasfritte, die einen N_2 -Teilstrom fein im Aceton verteilt und somit eine konstante Beladung ermöglicht.

Der *Reaktionsteil* besteht jeweils aus dem Reaktor, in dem sich die Schüttung des zu untersuchenden Katalysators befindet, und einem sog. Totaloxidationsreaktor (TO). In diesem zweiten Reaktor werden aufgrund der stark herabgesetzten Raumgeschwindigkeit (Füllung: 250 g kommerzieller $CuMn_2O_4$ -Vollkontakt) und der hohen Temperatur von $450^\circ C$ alle kohlenstoffhaltigen Komponenten vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Auf diese Weise kann nach Messung des CO_2 -Gehaltes nachträglich die Eingangskonzentration des Acetons durch eine Kohlenstoffbilanz verifiziert werden.

Die *Analytik* arbeitet online und besteht bei beiden Anlagen aus einem Gaschromatographen mit Kapillarsäule und Flammenionisationsdetektor und einem Integrator zur Analyse der organischen Komponenten. Weiterhin werden nichtdispersive Infrarot-Gasanalysatoren zur kontinuierlichen Bestimmung der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentration eingesetzt.

Beide Anlagen sind über Meßerfassungskarten und Schnittstellenkarten an einen Kleinrechner (PC) angeschlossen. Diese Rechner übernehmen mit Hilfe zweier in großen Teilen identischer Steuerprogramme die zentrale Steuerung und Meßdatenerfassung. Damit ist ein kontinuierlicher Betrieb über längere Zeit möglich.

4.2.1 Anlage mit Integralreaktor

Die Vorversuche zur Bestimmung der Aktivität wurden in einem integral betriebenen Durchflußreaktor (Anlagenschema in Abb. 4.1) durchgeführt.

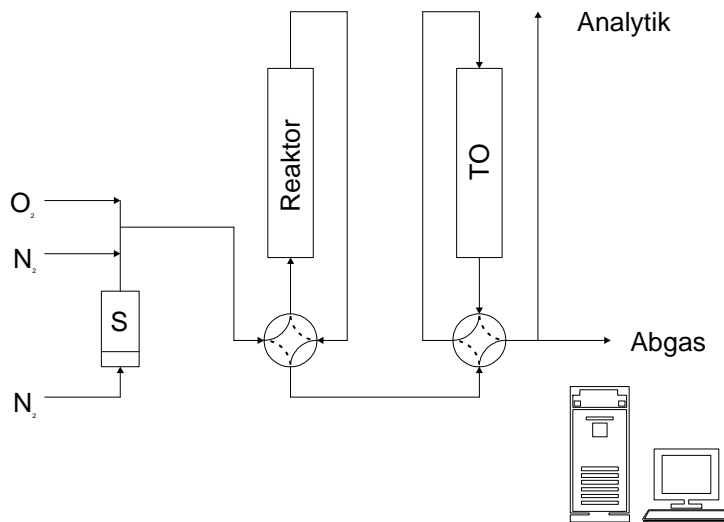


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage mit Integralreaktor;
R+I-Fließbild s. Abbildung 9.4 in Kapitel 9.1.3.

In diesem Reaktor aus Quarzglas liegt auf einer Fritte das Katalysatorgranulat. Der Reaktor wird von außen mit einer elektrischen Widerstandsheizung beheizt. Die Temperatur im Reaktor wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement in der Mitte der Katalysatorschüttung gemessen. Als Vorheizzone dient eine katalytisch nicht aktive Schüttung aus Quarzglasbruch. Bei allen Versuchen wurde soviel Granulat (Korngrößenfraktion zwischen 1,0 und 1,4 mm) eingesetzt, daß sich im Reaktor 0,4 g Aktivkomponente befanden.

Die Reaktortemperatur wird im Verlauf einer Messung schrittweise in 25°C -Intervallen von 100°C auf 450°C erhöht. Der Strom der mit Aceton beladenen Gase betrug 1000 ml/min (NTP) und konnte mit Hilfe von zwei 4-2-Wege-Hähnen in den Reaktor oder den Totaloxidationsreaktor oder an den beiden Reaktoren vorbei ins Abgas geleitet werden. Jeweils nur ein Teilgasstrom (30%) des Abgases gelangt in die Analytik.

Im stationären Zustand wird der Umsatz an Aceton in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bestimmt. Ein Meßpunkt bei einer Temperatur ergibt sich aus der Bestimmung der Eingangszusammensetzung, zweimaliger Analyse des Abgases nach dem Integralreaktor und der Messung des CO_2 -Gehaltes nach dem Totaloxidationsreaktor. Die Versuchsdauer für eine Meßreihe von 100°C bis 450°C beträgt ca. 24 Stunden.

4.2.2 Anlage mit Zapfstellenreaktor

Zentraler Teil der Versuchsanlage zur Bestimmung der kinetischen Daten ist der Zapfstellenreaktor (s. Abbildung 4.2).

Der Zapfstellenreaktor (ZSR) ist ein 1750 mm langes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Wandstärke von $1,5\text{ mm}$. Er ist in neun unabhängig regelbare, mit elektrischen Widerstandsheizungen versehene Heizabschnitte eingeteilt. In der Mitte und am Ende eines jeden Abschnittes befinden sich Zapfstellen, das heißt Wandbohrungen mit eingeschweißter Verschraubung, an die $1/8$ "-Edelstahlleitungen angeschlossen sind.

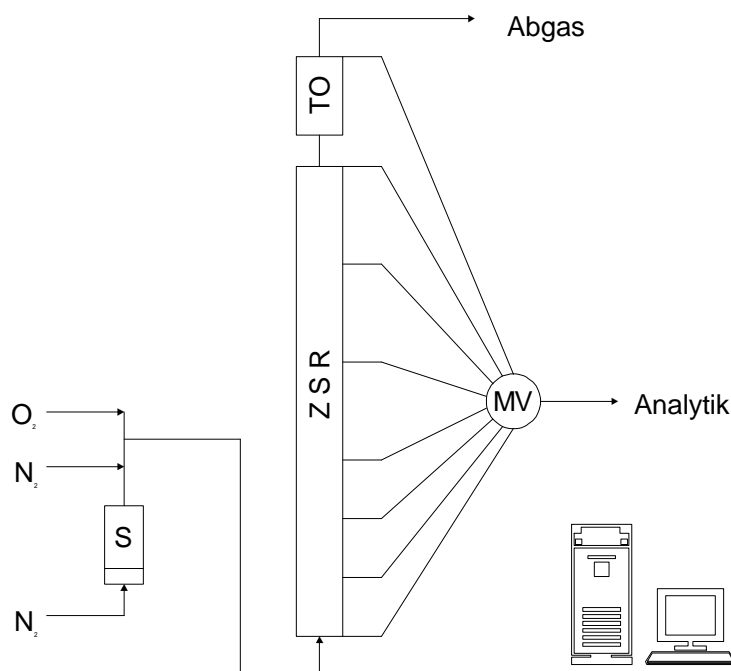


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor;
R+I-Fließbild s. Abbildung 9.5 in Kapitel 9.1.3.

In jeder Leitung befindet sich ein NiCr-Ni-Thermoelement derart, daß die Temperatur in der Katalysatorschüttung zentrisch im Reaktor gemessen werden kann. Die Thermoelemente in der Mitte jedes Heizabschnittes dienen zur Temperaturregelung, die Thermoelemente zwischen den Abschnitten zur Kontrolle der Temperatur. Die Aufteilung des Reaktors in neun Heizabschnitte ermöglicht ein axial ausgeglichenes Temperaturprofil trotz der Exothermie der Oxidation von Aceton. Die radiale Isothermie wird durch die schlanke Bauweise des Reaktors angenähert.

Im verbleibenden Ringspalt jeder Zapfstelle zwischen dem Thermoelement und der umgebenden Edelstahlleitung kann ein Gasstrom abgeführt werden. Acht ausgesuchte Zapfstellen - eine am Reaktoreingang, sechs entlang des Reaktors und eine nach dem nachgeschalteten Totaloxidaionsreaktor (TO) - sind mit einem 8-Wege-Multipositionsventil (MV) verbunden. Die Gasabzweigungen der anderen Zapfstellen sind mit Blindstopfen verschlossen. Durch das Multipositionsventil läßt sich jeweils ein Teilgasstrom (ca. 5%) des Reaktantengemisches der Analytik zuführen. Dadurch, daß die angeschlossenen Zapfstellen nacheinander angewählt werden, ist die Beobachtung des Reaktionsgeschehens über der gesamten Reaktorlänge sowie der Eingangszusammensetzung und des CO_2 -Gehalts nach dem Totaloxidaionsreaktor zur Erstellung der Kohlenstoffbilanz möglich.

Die Katalysatorschüttung erstreckt sich von der ersten bis zur siebten Zapfstelle. Bei einigen Schüttungen war es notwendig die katalytisch aktiven Formkörper zuerst homogen mit Inertmaterial (Steatitkugeln) zu vermischen, um anschließend das vorhandene Reaktorvolumen vollständig auszufüllen.

Der Strom von 40 - 140 ml/s (NTP) mit Aceton beladener Gase wird zunächst in einer Vorheizzone, gefüllt mit katalytisch nicht aktiven Steatitkugeln, auf Reaktionstemperatur erwärmt bevor er in den Zapfstellenreaktor eintritt.

Am Beginn der Abgasleitung befindet sich ein Druckregler, mit dessen Hilfe ein Druck von 1,5 bar am Reaktoreingang eingestellt wird. Der Druckverlust innerhalb des Festbettes ist vernachlässigbar. Dies gewährleistet eine konstante Durchströmung der gesamte Anlage.

In Tabelle 4.1 sind die Versuchsbedingungen für die kinetischen Messungen zusammengestellt. Eine Meßreihe mit je zwei Analysen der Zusammensetzung im stationären Zustand der jeweiligen Teilgasströme von acht Zapfstellen dauert ca. 12 Stunden.

Tabelle 4.1: Versuchsbedingungen für die kinetischen Messungen im Zapfstellenreaktor.

Volumenstrom ($T = 0^\circ\text{C}$, $p = 1,013\text{ bar}$)	\dot{V}	=	40 - 140 ml/s
Temperatur im Reaktor	T_R	=	260 - 355°C
Druck am Reaktoreingang	p_R	=	1,5 bar
Eingangsvolumenanteil des Acetons	$x_{\text{Ac,ein}}$	=	0,2 Vol.-%
Masse Aktivkomponente	m_K	=	0 - 10 g
Masse zusätzliches Inertmaterial (Steatit)	m_{Inert}	=	0 - 390 g

4.3 Auswertung der reaktionskinetischen Messungen

4.3.1 Bilanz und Definitionen

Die Messungen werden in einem isothermen Reaktor bei der Temperatur T_R im stationären Zustand durchgeführt. Der Volumenstrom im Reaktor ist aufgrund der kleinen Acetonkonzentration von 0,2 Vol.-% in der Verbrennungsluft an jedem Ort im Reaktor praktisch konstant.

Zur Auswertung der einzelnen Versuche wird zunächst ein Bilanzraum betrachtet, der sich vom Eingang des Reaktors bis zum Ort der Probenentnahme erstreckt. Im Falle des Integralreaktors umfaßt der Bilanzraum somit stets die ganze Katalysatorschüttung, beim Zapfstellenreaktor hingegen lediglich die bis zur jeweils angewählten Zapfstelle z reichende Katalysatormasse $m_{K,z}$ (Abbildung 4.3). Die folgenden für den Zapfstellenreaktor abgeleiteten, integralen Größen sind jedoch für beide Versuchsanlagen definiert.

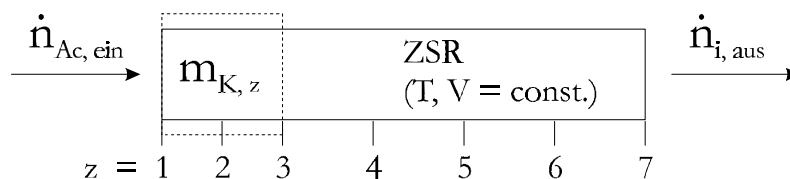


Abbildung 4.3: Bilanzraum Zapfstellenreaktor; Bilanzraumgrenzen (gestrichelt) vom Reaktoreingang ($z = 1$) bis zur Zapfstelle 3.

Die Raumzeit des Reaktantengemisches zwischen Reaktoreingang und der jeweiligen Zapfstelle z entspricht dem Verhältnis Bilanzraumvolumen V_{BR} zu Volumenstrom \dot{V} :

$$\hat{t}_{RZ} = \frac{V_{BR}}{\dot{V}} \quad (4.1)$$

Bei heterogen katalysierten Reaktionen ist es sinnvoll, die mit dem Bilanzraumvolumen gebildete Raumzeit unter Berücksichtigung der in diesem Bilanzraum enthaltenen Katalysatormasse zu modifizieren:

$$t_{V,z} = \frac{m_{K,z}}{\dot{V}} = \hat{t}_{RZ} \cdot \frac{m_{K,z}}{V_{BR}} = \hat{t}_{RZ} \cdot \rho_K \quad (4.2)$$

mit der Schüttdichte der Aktivkomponente

$$\rho_K = \frac{m_{K,z}}{V_{BR}} \quad (4.3)$$

Aus der Stoffbilanz im stationären Zustand des in der Abbildung 4.3 dargestellten offenen Systems erhält man den Umsatz an Aceton aus den in den Bilanzraum ein- und austretenden Acetonstoffmengenströmen:

$$U_z = U_{Ac,z} = \frac{\dot{n}_{Ac,ein} - \dot{n}_{Ac,z}}{\dot{n}_{Ac,ein}} \quad (4.4)$$

Kohlenstoff kann nur in Form von Aceton in den Reaktor gelangen. Die Konzentration $c_{Ac,ein}$ am Reaktoreingang, gewichtet mit der Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Acetonmolekül ($\epsilon_{Ac} = 3$) entspricht somit der insgesamt vorhandenen Konzentration an Kohlenstoff. Die Verteilung des Kohlenstoffs auf die einzelnen Reaktanten i läßt sich durch eine normierte Konzentration $Y_{i,z}$ angeben:

$$Y_{i,z} = \frac{\epsilon_i \cdot c_{i,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot c_{Ac,ein}} = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_{i,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein}} \quad (4.5)$$

$$\text{mit } \epsilon_i = \text{Anzahl der C-Atome im Molekül } i; [\epsilon_i] = 1 \quad (4.6)$$

Für Reaktionsprodukte entspricht diese normierte Konzentration der Ausbeute. Die Summe aller $Y_{i,z}$ ist immer 1.

Bei der Auswertung der Versuche hat es sich als sinnvoll erwiesen, die normierten Konzentrationen eines Teils der kohlenstoffhaltigen Komponenten als sog. partiell oxidierte Produkte (PO) zusammenzufassen:

$$Y_{PO,z} = \frac{\sum_{j=1}^n \epsilon_j \cdot \dot{n}_{j,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein}} = 1 - (Y_{Ac,z} + Y_{CO_2,z} + Y_{CO,z}) \quad (4.7)$$

Partiell oxidierte Produkte sind damit alle kohlenstoffhaltigen Produkte mit Ausnahme des Kohlenmonoxids und des thermodynamisch stabilen Endproduktes der Oxidation von Aceton, CO_2 . Formal kann man die Größe Y_{PO} als normierte Konzentration einer Pseudospezies PO ansehen.

Der Umsatz an Aceton läßt sich auch mit Hilfe der normierten Konzentration ausdrücken:

$$U_z = 1 - Y_{Ac,z} \quad (4.8)$$

Die in den Bilanzraumgrenzen beobachtete Reaktorselectivität $^R S_{i,z}$ bezüglich eines Produktes i ist definiert als die im Bilanzraum gebildete Menge der Komponente i dividiert durch die im Bilanzraum umgesetzte Menge des Aceton, jeweils mit der Anzahl der Kohlenstoffatome gewichtet:

$$^R S_{i,z} = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_{i,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot (\dot{n}_{Ac,ein} - \dot{n}_{Ac,z})} = \frac{Y_{i,z}}{Y_{Ac,ein} - Y_{Ac,z}} = \frac{Y_{i,z}}{1 - Y_{Ac,z}} = \frac{Y_{i,z}}{U_z} \quad (4.9)$$

Die drei Größen normierte Konzentration, Reaktorselectivität und Umsatz sind damit durch folgende Gleichung verknüpft:

$$Y_{i,z} = ^R S_{i,z} \cdot U_z \quad (4.10)$$

Die Berechnung von modifizierter Verweilzeit, Umsatz und Reaktorselectivität aus den unmittelbar zugänglichen Meßgrößen wird in Kapitel 9.1.4 beschrieben.

Die bisher beschriebenen, integralen Größen sind abhängig von der Reaktor-geometrie und den Strömungsverhältnissen im Reaktor. Um zu Größen zu gelangen, die vom Reaktor unabhängig sind, ist die Betrachtung eines einzelnen, sich im Reaktor befindlichen Katalysatorformkörpers als Bilanzraum (s. Abbildung 4.4) notwendig.

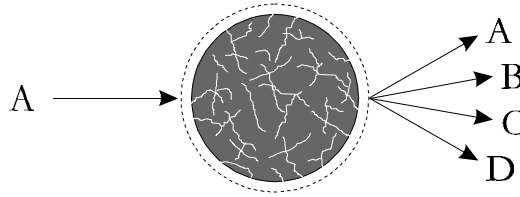


Abbildung 4.4: Bilanzraum Katalysatorformkörper; Bilanzraumgrenzen (gestrichelt) um ein poröses Korn.

Am einzelnen Formkörper findet die katalytische Umwandlung des Eduktes A in die verschiedenen Produkte B, C und D statt. Auch in diesem Bilanzraum läßt sich die Selectivität bezüglich eines Produktes i als Verhältnis von gebildeter Stoffmenge zur umgesetzten Stoffmenge an A definieren. Die nach diesem Bilanzraum benannte Kornselectivität $^K S_i$ gibt den Wert der Umsetzung in die einzelnen Produkte i bei Anströmung eines Formkörpers mit reinem Edukt an. Im Reaktor trifft dies jedoch nur für das vorderste Katalysatorkorn der Schüttung zu.

Indem die experimentell zugängliche Größe der Reaktorselectivität (Definition in Gleichung 4.9) auf den Umsatz Null extrapoliert wird, kann die Kornselectivität indirekt aus dem Bilanzraum Reaktor erhalten werden:

$$^K S_i = ^R S_i (U \rightarrow 0) \quad (4.11)$$

Diese Größe ist noch abhängig von der Form und Morphologie des Katalysatorkorns sowie von der Verteilung der Aktivkomponente im Porengefüge. Um eine von sämtlichen Transportvorgängen unbeeinflusste Größe zu besitzen, ist als Bilanzraum ein Oberflächenelement der Aktivkomponente des Katalysators zu

betrachten. Die für diesen Bilanzraum definierten, sog. intrinsischen Größen, wie die intrinsische Selektivität S_B bezüglich der Bildung von Produkt B, sind nun allein eine Funktion der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Gasphasenzusammensetzung).

Die einzelnen, ineinander enthaltenen Bilanzräume Aktivkomponente, Katalysatorkorn und Reaktor sind nicht unabhängig voneinander. Am Beispiel eines einfachen Dreiecksschemas von Parallel- und Folgereaktion zeigten RIEKERT [99, 100] und KOTTER [101] die Auswirkungen des Zusammenwirkens von chemischer Reaktion und diffusivem Stofftransport auf die, dem jeweiligen Bilanzraum zuzuordnenden Kenngrößen. Sie zeigten, daß im jeweils übergeordneten Bilanzraum das Zwischenprodukt maximal mit der Selektivität gebildet werden kann, die vom jeweils untergeordneten Bilanzraum vorgegeben ist. Die intrinsische Selektivität, die für den Bilanzraum Aktivkomponente definiert und deren Wert nicht durch Transportvorgänge vermindert ist, stellt demnach die obere, im Reaktor erreichbare Grenze dar.

4.3.2 Modellierung des Reaktionsgeschehens

Aus den einzelnen Messungen mit der verwendeten Zapfstellenanlage erhält man die Konzentration des Ausgangsstoffes Aceton und der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Abstand zwischen der jeweils angewählten und der ersten Zapfstelle, also von diskreten Werten der Reaktorlänge.

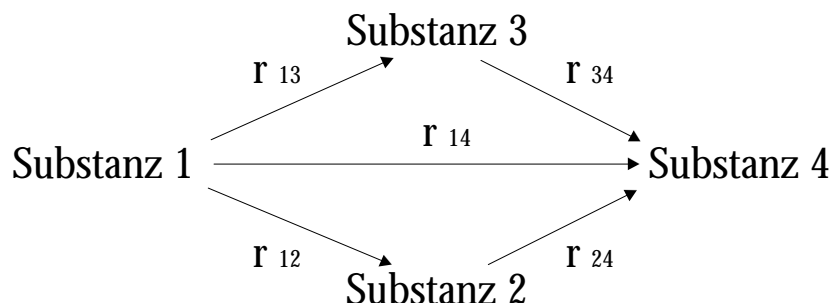


Abbildung 4.5: Beispiel für ein Reaktionsnetzwerk mit 4 Komponenten.

Mit Hilfe eines Reaktionsnetzwerkes (Beispiel in Abbildung 4.5) mit kinetischen Ansätzen für die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen ist es möglich, das experimentell beobachtete Reaktionsgeschehen quantitativ zu beschreiben.

Allgemein führt die Stoffbilanz um ein differentielles Katalysatorelement dm_K im stationären Zustand unter Annahme von idealer Pfropfströmung im Reaktor zu folgender Gleichung:

$$\dot{V} \cdot c_i|_{m_K + dm_K} = \dot{V} \cdot c_i|_{m_K} + \left(\sum_{ij} \nu_{i,ij} \cdot r_{ij} \right) \cdot dm_K \quad (4.12)$$

r_{ij} (Gleichung 4.13) ist die auf die im Bilanzraum enthaltene Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Edukt i zu Produkt j der Teilreaktion ij

des Reaktionsnetzwerkes und $v_{i,j}$ der der Komponente i zugeordnete stöchiometrische Faktor.

$$r_{ij} \equiv \frac{1}{m_K} \cdot \frac{d\xi_{ij}}{dt} \quad (4.13)$$

Führt man eine Taylor-Reihenentwicklung der Gleichung 4.12 bis zum linearen Glied durch, erhält man für eine volumenbeständige Reaktion, also $\dot{V} = \text{const.}$:

$$\frac{dc_i}{d(m_K / \dot{V})} = \frac{dc_i}{dt_v} = \sum_{ij} v_{i,j} \cdot r_{ij} \quad (4.14)$$

Setzt man in die Gleichung 4.14 die Reaktionsgeschwindigkeiten r_{ij} der einzelnen Teilreaktionen des Reaktionsnetzwerkes ein, erhält man ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Die Lösung dieses Gleichungssystems beschreibt den Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten c_i in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit t_v .

Weiterhin gelten die Erhaltungssätze für die chemischen Elemente, z.B. die Kohlenstoffbilanz:

$$\sum_i \varepsilon_i \cdot \dot{n}_i = \text{const.} \quad (4.15)$$

Hieraus läßt sich die normierte Konzentration (s. Gleichung 4.5) einer einzelnen Komponente in Abhängigkeit von den normierten Konzentrationen der anderen kohlenstoffhaltigen Komponenten berechnen:

$$Y_j = 1 - \sum_{i \neq j} Y_i \quad (4.16)$$

Eine analytische Lösung des Differentialgleichungssystems zur Beschreibung der Konzentrationsverläufe ist nur möglich, wenn alle Teilreaktionen im Reaktionsnetzwerk Geschwindigkeitsgesetzen erster Ordnung folgen. In allen anderen Fällen muß es mit numerischen Verfahren integriert werden.

Ziel muß es immer sein, möglichst einfache kinetische Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten r_{ij} der einzelnen Teilreaktionen eines Netzwerkes zu finden, mit denen die gemessenen Konzentrationsverläufe hinreichend gut beschrieben werden können.

4.3.3 Bestimmung der kinetischen Parameter

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Geschwindigkeitsgleichungen erster bzw. gebrochener Ordnung für die einzelnen Reaktionen gewählt. Falls nötig, wurde die kinetische Hemmung durch das Edukt oder die Produkte ebenfalls berücksichtigt.

Das Differentialgleichungssystem nach Gleichung 4.14 wurde nach dem Einsetzen der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen unter Benutzung der normierten und damit dimensionslosen Konzentrationen Y_i der einzelnen Spezies mit dem *Runge-Kutta*-Verfahren numerisch integriert. Die Koeffizienten der

verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe einer Anpassungsrechnung bestimmt. Als Anpassungsmethode wurde das *Simplex*-Verfahren nach NELDER und MEAD [102, 103] verwendet. Als Zielfunktion zur Minimierung der Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten der Konzentrationen wurde die Summe der relativen Fehlerquadrate gewählt. Als Ergebnis der gesamten Anpassungsrechnung erhielt man somit die kinetischen Parameter k_{ij} bzw. b der einzelnen Teilreaktionen des Reaktionsnetzwerkes.

Da die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, liegen die kinetischen Parameter jeweils für verschiedene Temperaturen vor. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten werden formal mit dem Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_{ij} = k_{0,ij} \cdot \exp\left[-\frac{E_{A,ij}}{R \cdot T}\right] \quad (4.17)$$

bzw.

$$\ln k_{ij} = \ln k_{0,ij} - E_{A,ij}/(R \cdot T) \quad (4.18)$$

Die in der Arrheniusform, d.h. $\ln k_{ij} = f(1/T)$, aufgetragenen kinetischen Parameter stellen letztendlich die konzentrierte Form der über einen größeren Temperaturbereich beobachteten Meßergebnisse der Oxidation von Aceton am jeweiligen Kontakt dar.

5 Mechanische Festigkeit der perowskitischen Katalysatoren

5.1 Resistenz der Schalenkatalysatoren gegenüber Abrasion

Zur Herstellung perowskitischer Schalenkatalysatoren wurde die Aktivkomponente *TP700* mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Haftmitteln als dünne Schicht auf katalytisch inerten Steatitkugeln aufgebracht und anschließend kalziiert (s. Kapitel 3.2.2). Der Anteil des Perowskits an der Gesamtmasse des Schalenkatalysators betrug jeweils rund 0,47%. In Abbildung 5.1 ist der relative Gewichtsverlust der Schalenkatalysatoren (s. Kapitel 4.1.1) nach Abrasion von *TP700* in Abhängigkeit vom jeweils benutzten Haftmittel dargestellt.

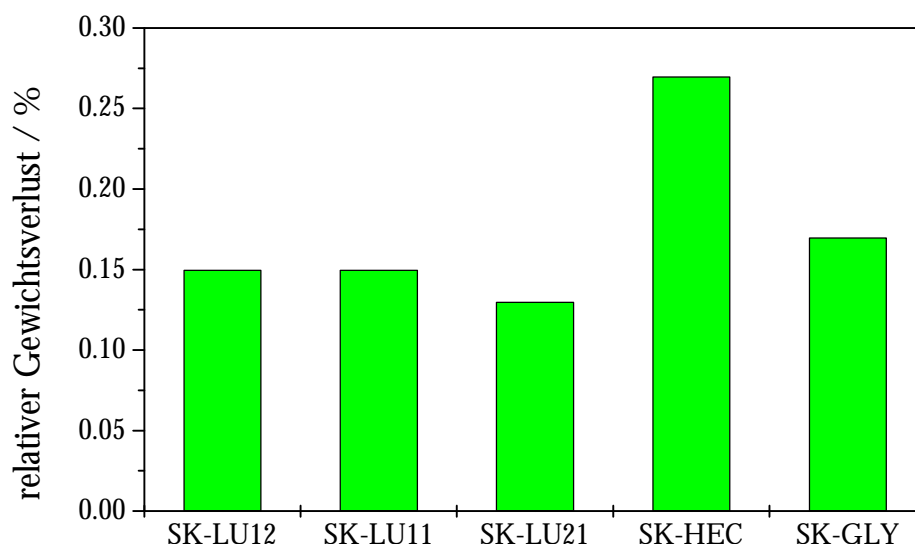


Abbildung 5.1: *Relativer Verlust perowskitischer Aktivkomponente TP700 der mit verschiedenen Haftmitteln hergestellten Schalenkatalysatoren.*

Bei den mit organischen Haftmitteln hergestellten Formkörpern erodiert der Perowskit nach Benutzung von Hydroxyethylcellulose (Kontakt *SK-HEC*) in deutlich größerem Ausmaß als nach der Benutzung von Glycerin (*SK-GLY*). Beim Kontakt *SK-HEC* wurde über die Hälfte der ursprünglichen Aktivkomponente durch Abrasion verloren. Der Kontakt *SK-GLY* weist nur eine geringfügig schlechtere Festigkeit auf, als die mit SiO_2 -Sol hergestellten Kontakte. Unter den mit siliciumhaltigen Haftmitteln hergestellten Formkörpern steigt die Resistenz gegenüber Abrasion mit steigender Konzentration des SiO_2 im Haftmittel. Dies ist auf eine größere Anzahl von SiO_2 -Feststoffbrücken zurückzuführen. Der Kontakt *SK-LU21* weist mit einem relativen Verlust von 0,13% die größte Festigkeit auf. Dies ist weniger als ein Drittel der ursprünglich auf den Steatitkugeln haftenden Aktivkomponente.

5.2 Festigkeit der Extrudate gegenüber Druckbeanspruchung

5.2.1 Perowskitische Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid

Extrudate (Hohlzylinder, 4 mm · 2 mm · 10 mm) mit bis zu 10 Gew.-% LaMnO_3 (TP700) wurden auf Basis von $\text{AlO}(\text{OH})$ als Trägermaterial und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Magerungskomponente präpariert (s. Kapitel 3.2.3). Der Einfluß des Perowskitanteils auf die mechanische Festigkeit der Kontakte ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Aufgetragen über dem Anteil LaMnO_3 ist die Druckkraft, die jeweils für die Zerstörung der Extrudate erforderlich war (s. Kapitel 4.1.2). Zwischen den Werten 1,7 und 2,0 N ist ein Bereich schraffiert hervorgehoben. Von den Katalysatoren, deren Festigkeit unterhalb dieses empirisch ermittelten Bereiches lag, wurde ein großer Teil beim Befüllen und Entleeren des Zapfstellenreaktors zerstört oder beschädigt.

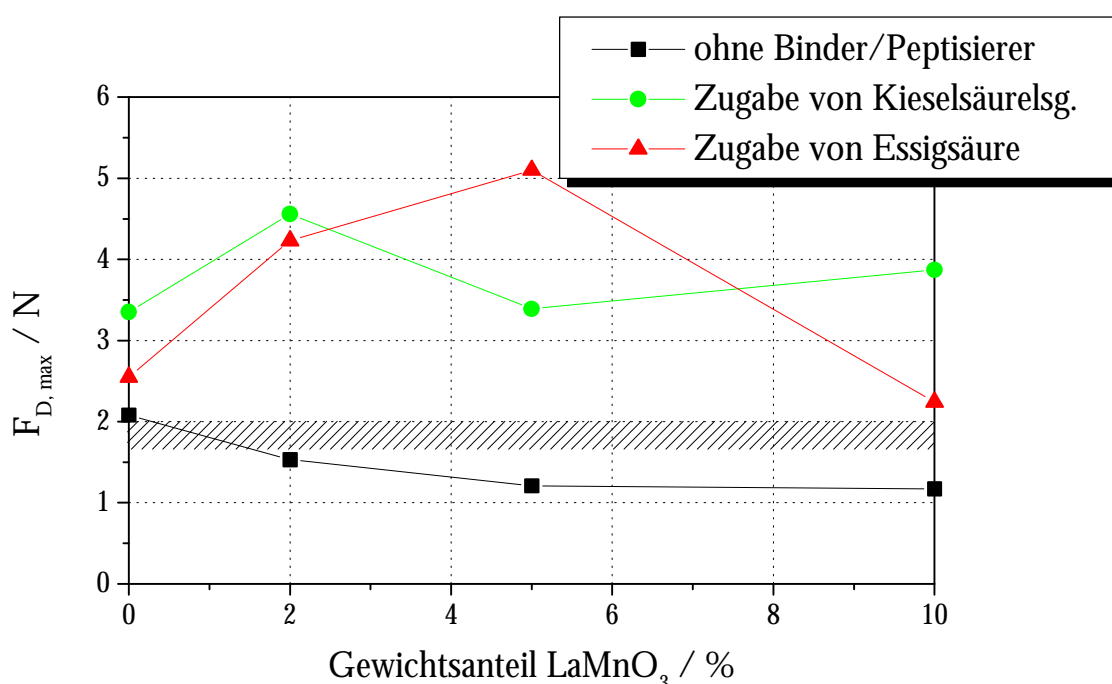


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der maximalen Druckkraft vom Perowskitanteil der Extrudate.

Bei den Formkörpern, die ohne Zusätze hergestellt wurden, erkennt man eine kontinuierliche Abnahme der jeweils für ihre Zerstörung benötigten Druckkraft mit steigendem Aktivkomponentenanteil. Bereits ein Gehalt von 2 Gew.-% LaMnO_3 ließ die Festigkeit der Extrudate unter den notwendigen Wert absinken.

Durch Zugabe von kolloidaler Kieselsäurelösung als Binder oder Essigsäure als Peptisierer konnte die Festigkeit deutlich gesteigert werden. Hierbei ist keine eindeutige Abhängigkeit vom Aktivkomponentenanteil zu erkennen. Für die Zerstörung des mit 5 Gew.-% LaMnO_3 und Essigsäure hergestellten Kontaktes *E5HAc* wird mit 5,1 N die größte Kraft benötigt. Die Wirkung des Peptisierers beruht auf der Lösung eines geringen Teils des Aluminiumoxids/-hydroxids. Bei der späteren Temperaturbehandlung können sich daraus Feststoffbrücken zwischen den Partikeln ausbilden. Die Wirkung des Binders ist darauf zurückzuführen, daß sich die kolloidale Kieselsäurelösung an Feststoffpartikeln anlagert und beim Trocknen und Kalzinieren ebenfalls Feststoffbrücken ausbildet [104, 105].

Der mit 10 Gew.-% LaMnO_3 und Essigsäure hergestellte Kontakt *E10HAc* weist eine deutlich geringere Festigkeit auf als alle anderen, mit Zusätzen hergestellten Extrudate. Um das unterschiedliche Festigkeitsverhalten zu erklären, wurden die Formkörper mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Hierbei ergaben sich bei allen Extrudaten Porositäten zwischen 64 und 71% (s. Tabelle 5.1). Die Porenradienverteilung des Kontaktes *E10HAc* ist in Kapitel 9.2.1 beispielhaft gezeigt. Sie zeigt im wesentlichen Poren mit den Radien 5 nm und 2 μm . Dieser Befund trat auch bei allen anderen Extrudaten auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid auf.

Tabelle 5.1: Porosität der Extrudate auf Basis von $\text{AlO}(\text{OH})$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit vom Aktivkomponentenanteil und bei der Versatzherstellung benutzten Zusatz.

	0 Gew.-% LaMnO_3	2 Gew.-% LaMnO_3	5 Gew.-% LaMnO_3	10 Gew.-% LaMnO_3
ohne Zusätze	70%	71%	69%	66%
mit Binder	69%	67%	68%	67%
mit Peptisierer	68%	69%	64%	70%

Eine Abhängigkeit der Porosität von der Zusammensetzung ist nicht zu erkennen. Die geringe Festigkeit des Kontaktes *E10HAc* läßt sich jedoch darauf zurückführen, daß durch die Abnahme des Anteils von Aluminiumoxid/-hydroxid nicht mehr hinreichend Feststoffbrücken durch die Anlösung dieser Partikeln ausgebildet werden konnten. Deshalb ist die Verwendung eines Peptisierers nur bei Versätzen mit einem Perowskitanteil kleiner 10 Gew.-% sinnvoll.

Um den Einfluß der Kalzinierungstemperatur auf die mechanische Festigkeit zu untersuchen, wurden Teile der Versätze, die nach der Kalzinierung bei 900°C eine zufriedenstellende Festigkeit aufwiesen, nur bei 700° bzw. 500°C kalzinieren. In diesem Temperaturbereich nimmt die für die Zerstörung der Extrudate benötigte Druckkraft bei der Erhöhung um 200°C jeweils um ca. 20% zu. Dieser Effekt ist auf Sinterungsvorgänge zurückzuführen. Der Einfluß der Sinterung zeigt sich auch bei den spezifischen Oberflächen der Kontakte. In Tabelle 5.2 sind beispielhaft die für die Zerstörung der Katalysatoren *E5HAc* und *E5KS* benötigten Druckkräfte sowie ihre spezifischen Oberflächen angeführt. Die relativ großen Werte der spezifischen Oberflächen sind dabei auf den hohen Anteil der aluminiumhaltigen Komponenten zurückzuführen.

Tabelle 5.2: Für die Zerstörung der Kontakte *E5HAc* und *E5KS* benötigten Druckkräfte und spezifische Oberflächen (BET), kalzinieren bei verschiedenen Maximaltemperaturen.

	<i>E5HAc</i>			<i>E5KS</i>		
Kalzinierungstemperatur	500°C	700°C	900°C	500°C	700°C	900°C
max. Druckkraft/N	3,8	4,3	5,1	2,3	2,9	3,4
spez. Oberfläche/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	200	162	134	209	168	134

5.2.2 Perowskitische Extrudate

Im folgenden Diagramm ist die für die Zerstörung der perowskitischen Extrudate (s. Kapitel 3.2.3) benötigte Druckkraft über dem jeweiligen Gewichtsanteil SiO_2 aufgetragen. Die für den Festigkeitstest (s. Kapitel 4.1.2) benutzten Formkörper waren Vollzylinder ($d = 2 \text{ mm}$, $l = 5 \text{ mm}$). Der empirisch ermittelte Bereich, unterhalb dessen die Benutzung dieser Formkörper im Zapfstellenreaktor aufgrund ihrer zu geringen Festigkeit nicht mehr sinnvoll ist, liegt zwischen 8,5 und 10,0 N:

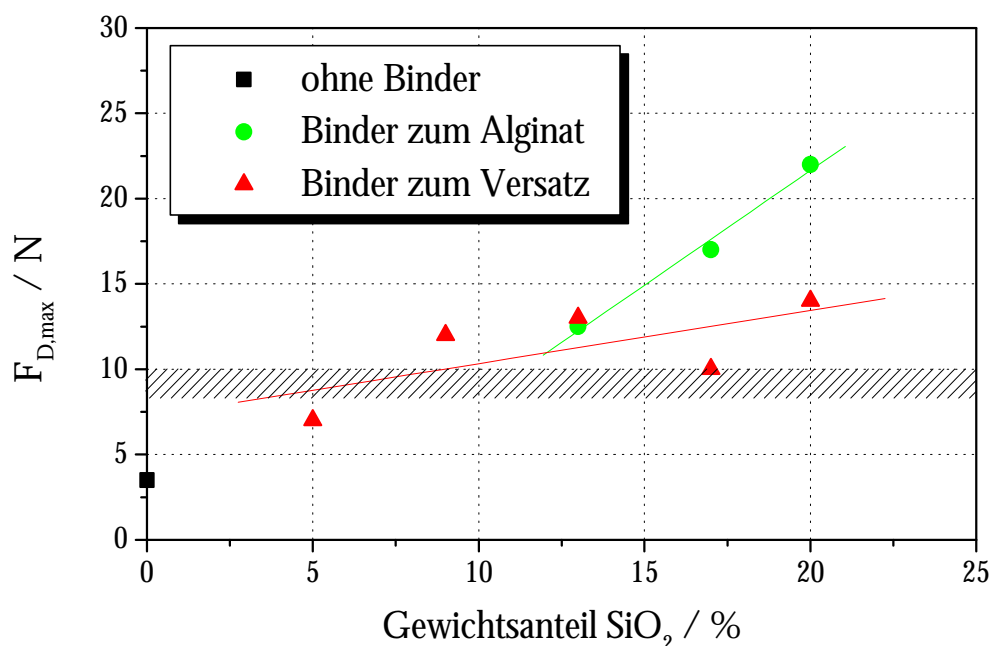


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der maximalen Druckkraft vom SiO_2 -Anteil der Extrudate.

Für die Zerstörung der Formkörper, die ohne Binder hergestellt wurden (*E100*), wird eine Druckkraft von lediglich 3,5 N benötigt. Für den Einsatz perowskitischer Extrudate im Zapfstellenreaktor ist somit die Benutzung festigkeitssteigernder Zusätze notwendig. Die Festigkeit steigt mit der Zugabe eines Binders und weist ab einem SiO_2 -Gehalt von 9 Gew.-% (*E91LU*) die notwendigen Werte auf.

Die Zugabe des Binders bei der Alginatherstellung bewirkt die größten Festigkeiten. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Vorgehensweise eine homogenere Verteilung des SiO_2 und damit die Ausbildung von Feststoffbrücken im Formkörper zur Folge hat, als im Falle der Zugabe des siliciumhaltigen Binders bei der Aufarbeitung des Versatzes.

Um die Frage zu klären, ob sich die unterschiedlichen Arten der Binderzugabe auf die Morphologie der Formkörper auswirken, wurden einige Extrudate mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Dabei ergab sich für die Kontakte *E80LU* und *E80KS* jeweils eine Porosität von 70%. Der Katalysator *E100*, der ohne Binder hergestellt wurde, besitzt einen Wert von 77%. Die Porenradienverteilungen (s. Kapitel 9.2.1) zeigen, daß nach der Zugabe eines Binders zusätzlich zu den Poren mit der gleichen Größe wie bei *E100* auch kleinere Poren vorhanden sind. Der Anteil dieser kleinen Poren ist beim Kontakt *E80KS* größer als bei *E80LU*.

Die unterschiedlichen Festigkeiten der Extrudate bei jeweils gleichem Anteil an SiO_2 können auch daher rühren, daß je nach Vorgehensweise verschiedene siliciumhaltige Binder benutzt wurden. In den Röntgenbeugungsdiagrammen der Kontakte *E80LU* und *E80KS* (s. Kapitel 9.2.2) wurden neben den Peaks, die LaMnO_3 zuzuordnen sind, weitere Beugungen registriert. Diese Peaks konnten zwar keiner bestimmten Kristallstruktur zugeordnet werden, sie sind jedoch unabhängig vom benutzten Binder bei denselben Gitterebenenabständen festzustellen. Dies deutet darauf hin, daß die Siliciumverbindungen der beiden Binder infolge der Kalzinierung in dieselbe Substanz (vermutlich SiO_2) umgewandelt wurden.

Zur weiteren Klärung dieses Aspekts wurde die Zusammensetzung der Formkörper *E80KS* und *E80LU* mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) charakterisiert. Bei beiden Kontakten konnte eine unzureichende Vermischung nachgewiesen werden. Das Extrudatvolumen besteht im wesentlichen aus einer Matrix mit den Elementen La, Mn, O und Si, innerhalb der unregelmäßig geformte Einschlüsse mit Durchmessern zwischen 0,01 und 0,2 mm eingebettet sind. Diese Einschlüsse weisen nur Spuren von Si auf, sind beim Extrudat *E80LU* zwar kleiner, kommen jedoch häufiger als bei *E80KS* vor (Abbildungen in Kapitel 9.2.1). Der Festigkeitstest läßt trotz einer unzureichenden Vermischung auf eine homogenere Verteilung der SiO_2 -Partikeln schließen, wenn der Binder schon bei der Herstellung des Plastifizierungsmittels zugegeben wird.

Abschließend kann somit gesagt werden, daß sowohl für die Herstellung als auch für eine hinreichende mechanische Stabilität der perowskitischen Formkörper stets Zusätze benötigt werden. Im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften sind hierbei solche Substanzen wünschenswert, die möglichst nicht zu einer Abschirmung der aktiven Komponente führen. Dies könnte wie bei organischen Substanzen dadurch erreicht werden, daß der Zusatz bei der abschließenden Kalzinierung wieder entfernt wird.

Bei der Herstellung von Schalenkontakten können die für die Beschichtung benötigten Hilfsstoffe vielfacher Natur sein (s. Kapitel 5.1). Allerdings führen nicht alle Substanzen auch zu einer ausreichenden Festigkeit. Die mit Hydroxyethylcellulose hergestellten Katalysatoren weisen eine zu geringe Abrasionsresistenz auf. Durch die Verwendung von Glycerin kann jedoch eine ähnlich gute Resistenz wie bei der Verwendung von anorganischen Haftmitteln erreicht werden.

Im Falle der Formgebung mittels Extrusion ist die Auswahl der Zusätze hingegen immer durch die Prämisse der ausreichenden Bildsamkeit limitiert. Essigsäure wird bei perowskitischen Extrudaten auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid (s. Kapitel 5.2.1) sinnvoll bis zu einem LaMnO_3 -Gehalt von 10 Gew.-% verwendet. Benutzt man hingegen LaMnO_3 als einzigen Feststoff (s. Kapitel 5.2.2) sind siliciumhaltige Binder notwendig, um die Extrudate zerstörungsfrei im Zapfstellenreaktor einsetzen zu können.

6 Eigenschaften der perowskitischen Katalysatoren bei der Oxidation von Aceton

6.1 Vorversuche zur Bestimmung der katalytischen Aktivität

Derartige Messungen wurden aus zwei Gründen durchgeführt. Die Vorversuche dienten einerseits zur Bestimmung der geeigneten Bedingungen bei der Präparation des La-Mn-Perowskits nach dem Verfahren der Tropfenpyrolyse. Andererseits sollte auf einfache Weise der Einfluß der Formgebung durch Extrusion auf die Katalysatoreigenschaften verfolgt werden.

Die Untersuchungen wurden mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Anlage mit Integralreaktor durchgeführt. Als Maß für die katalytische Aktivität der jeweiligen Probe wird die Temperatur T_{95} in °C definiert, bei der ein 95%-iger Umsatz des Acetons erreicht wurde.

6.1.1 Einfluß der Herstellungsbedingungen bei der Tropfenpyrolyse

Neben den bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen und Verweilzeiten im Drehrohrföfen präparierten Pyrolyseprodukten wurden zusätzlich die Perowskite vermessen, die durch das Eintrocknen und Kalzinieren einer Ausgangslösung generiert wurden (*EK1050* sowie *EKG750*, s. Kapitel 3.1.2).

In der folgenden Abbildung sind beispielhaft zwei Verläufe des Acetonumsatzes bei schrittweiser Erhöhung der Reaktortemperatur von 100° auf 450°C dargestellt:

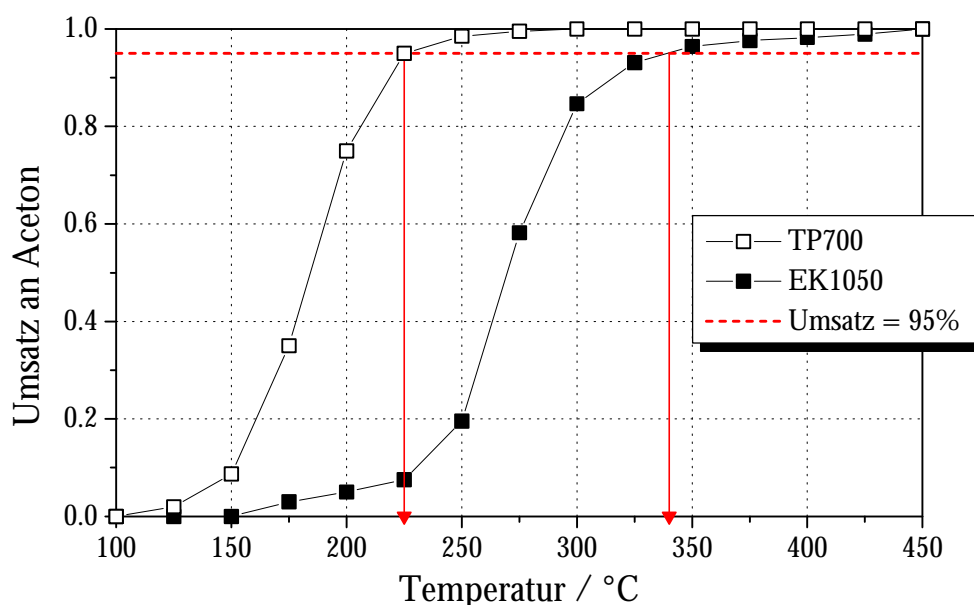


Abbildung 6.1: Aktivität (Umsatz) in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur bei der Oxidation von Aceton an zwei perowskitischen Katalysatoren.

Im Integralreaktor befanden sich jeweils 0,4 g der granulierten Aktivkomponente *TP700* (spezifische Oberfläche: 22,8 m²/g) bzw. *EK1050* (4,2 m²/g). Man sieht, daß die Umsatzkurve an *TP700* zu rund 100°C niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Der mit dem Verfahren der Tropfenpyrolyse bei einer Oberflächentemperatur von 700°C und einer Verweilzeit von 10 min hergestellte Perowskit ist somit der aktivere. T_{95} beträgt in diesem Beispiel 225°C bzw. 340°C.

Die T_{95} der durch die Tropfenpyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten hergestellten Proben sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 6.1: Aktivitäten (T_{95} in °C) der bei unterschiedlichen Betriebsparametern mit der Tropfenpyrolyse hergestellten La-Mn-Oxide bez. der Oxidation von Aceton.

Verweilzeit	Pyrolysetemperatur				
	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
5 min	245	245	245	260	245
10 min	230	250	255	230	225
15 min	250	225	240	250	250

Man erkennt, daß die bei der Tropfenpyrolyse gewählten Parameter keinen eindeutigen Einfluß auf die Aktivität besitzen. T_{95} liegt jeweils zwischen 225°C und 260°C. Ein Grund hierfür ist der gegensätzliche Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die spezifische Oberfläche und die Kristallinität: Einerseits nimmt mit größerer Temperatur die spezifische Oberfläche der Produkte ab (s. Tabelle 3.1). Andererseits wird durch eine Temperaturerhöhung die Ausbildung der Perowskitstruktur begünstigt, bis bei 700°C der Perowskit eindeutig nachgewiesen werden kann (s. Tabelle 3.2). Beide Faktoren, Oberfläche und Kristallinität, beeinflussen jedoch die katalytische Aktivität.

Zum weiteren Vergleich wurde die Aktivität eines kommerziell für die Nachverbrennung organischer Spezies verwendeten Kupfermanganat-(CuMn₂O₄)-Kontaktes ermittelt. Dieses Oxid mit Spinellstruktur besitzt eine BET-Oberfläche von 64 m²/g und wurde von der Firma KRAFTANLAGEN AG Heidelberg zur Verfügung gestellt. In der nachfolgenden Tabelle sind ebenfalls die T_{95} von *EK1050* und *EKG750* aufgeführt:

Tabelle 6.2: Aktivitäten (T_{95} in °C) der zum Vergleich untersuchten Aktivkomponenten.

<i>EKG750</i>	<i>EK1050</i>	CuMn ₂ O ₄
275	340	275

Alle mit der Tropfenpyrolyse generierten Proben (s. Tabelle 6.1) besitzen eine größere Aktivität als die zum Vergleich untersuchten Oxide, inklusive des Kupfermanganats. Für die perowskitischen Aktivkomponenten kann folgende Aktivitätsreihenfolge aufgestellt werden, die mit der Reihenfolge der spezifischen Oberflächen übereinstimmt (vgl. Kapitel 3.1.3):

$$TP700 > EKG750 > EK1050$$

6.1.2 Einfluß des Formgebungsprozesses der Extrusion

Bei den in den Vorversuchen hinsichtlich ihrer Aktivität untersuchten Extrudaten war die Aktivkomponente *TP700* der einzige Feststoff im Versatz (s. Kapitel 3.2.3). Für den Einsatz im Integralreaktor wurden die Formkörper wie zuvor die Tabletten zu unregelmäßig geformtem Granulat der Korngrößenfraktion zwischen 1,0 und 1,4 mm zerkleinert. Als Aktivitätsmaß wird wiederum die Temperatur T_{95} herangezogen. Um zusätzlich den Einfluß der Kalzinierung auf die Aktivität der Formkörper abzuschätzen, wurde zusätzlich ein Teil von *TP700* dem bei der Herstellung der Extrudate angewendeten Temperaturprogramm unterworfen (s. Kapitel 3.2.3). In Tabelle 6.3 sind die gemessenen Aktivitäten aufgeführt:

Tabelle 6.3: Aktivitäten (T_{95} in °C) der perowskitischen Extrudate sowie der mit/ohne dem selben Kalzinierungsprogramm behandelten Aktivkomponente *TP700**/*TP700*.

<i>TP700</i>	<i>TP700</i> *	<i>E100</i>	<i>E87KS</i>	<i>E87LU</i>	<i>E83KS</i>	<i>E83LU</i>	<i>E80KS</i>	<i>E80LU</i>
250	300	300	325	300	320	310	320	315

Folgende Ergebnisse sind festzustellen:

1. Der Zusatz von Alginat bei der Formgebung hat keinen Einfluß auf die Aktivität. Der Kontakt *E100*, der ohne Binder hergestellt wurde, besitzt die gleiche T_{95} wie die Aktivkomponente *TP700**, die nach demselben Temperaturprogramm behandelt wurde. Dies deutet darauf hin, daß nur mit Wasser präpariertes Alginat bei der Kalzinierung vollständig entfernt wird.
2. Die Kalzinierung bei 900°C bewirkt eine deutliche Aktivitätsabnahme. Die T_{95} der bei 900°C kalzinierten Aktivkomponente *TP700** ist um 50°C größer als die von *TP700*. Dies ist auf die Abnahme der spezifischen Oberfläche infolge Sinterung zurückzuführen (*TP700*: 16,7 m²/g; *TP700**: 5,8 m²/g).
3. Die Zugabe eines siliciumhaltigen Binders hat eine zusätzliche Abnahme der Aktivität zur Folge. Dies ist auf die Bedeckung der Oberfläche des Kontaktes zurückzuführen. Gibt man den Binder erst bei der Aufbereitung des Versatzes zu („LU“), korrespondiert die Aktivitätsabnahme (Erhöhung von T_{95}) mit dem Anteil LaMnO₃. Benutzt man den Binder hingegen zur Herstellung des Alginats („KS“) ist keine Abhängigkeit mehr festzustellen. Die nach Vorgehensweise „KS“ hergestellten Extrudate besitzen außerdem bei jeweils gleichem Anteil LaMnO₃ größere T_{95} als die nach Vorgehensweise „LU“ hergestellten Kontakte. In Einklang mit den in Kapitel 5.2.2 ermittelten Festigkeiten, deutet dies ebenfalls auf eine homogenere Verteilung des Siliciums hin, wenn das Alginat mit dem Binder angesetzt wird.

Als Fazit der Vorversuche bleibt festzuhalten, daß keine neuen Erkenntnisse zur Tropfenpyrolyse erhalten wurden. Die Benutzung der Aktivkomponente *TP700* als geeignetes Ausgangsmaterial für die Formgebungsprozesse wird durch die hohe Aktivität bestätigt. Bei der Extrusion haben die Zugabe eines Binders und die Kalzinierung bei 900°C einen negativen Einfluß auf die Aktivität. Dabei scheint eine Abhängigkeit von der Art der Binderzugabe zu bestehen.

6.2 Reaktionskinetische Messungen

Die Oxidation von Aceton stellt aufgrund der beobachteten Zwischenproduktbildung einen empfindlichen Indikator für die Katalysatoreigenschaften dar. Durch die Ermittlung des Reaktionsgeschehens sollten somit die Einflüsse der jeweiligen Formgebung auf die verschiedenen perowskitischen Kontakte anhand einer technisch relevanten Reaktion genauer als bei den Vorversuchen beschrieben werden.

Die Messungen wurden mit Hilfe der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Anlage mit Zapfstellenreaktor durchgeführt. Die ablaufenden Reaktionen wurden mit Hilfe eines Netzwerkes aus Parallel- und Folgereaktionen beschrieben und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Messungen bei verschiedenen Reaktortemperaturen bestimmt (s. Kapitel 4.3). Bei den Versuchen konnten nur die Formkörper eingesetzt werden, die eine ausreichende mechanische Festigkeit aufwiesen (vgl. Kapitel 5). In Kapitel 9.3 wird gezeigt, daß die experimentell bestimmten, kinetischen Daten weder durch innere und äußere Stofftransporteffekte noch Wärmetransporteffekte verfälscht sind.

6.2.1 Kinetik der Oxidation von Aceton an LaMnO_3

In Abbildung 6.2 ist das typische Ergebnis der Oxidation von Aceton an einem perowskitischen Kontakt dargestellt. Der in dieser Messung eingesetzte Katalysator *E87LU* (Vollzylinder, 1 mm · 5 mm) wurde durch Extrusion eines Versatzes von LaMnO_3 (*TP700*), Alginat und siliciumhaltigem Binder präpariert (s. Kapitel 3.2.3) und enthält nach der Kalzinierung 87 Gew.-% LaMnO_3 . Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 320°C durchgeführt. Die Reaktorfüllung wurde mit katalytisch inerten Steatitkugeln verdünnt, so daß sich insgesamt 8 g LaMnO_3 im Zapfstellenreaktor befanden. Dargestellt sind auf der logarithmischen Ordinate im oberen Teil der Abbildung die normierten Konzentrationen (s. Gleichung 4.5) des Eduktes Acetons, des Endproduktes Kohlendioxid und der gebildeten Zwischenprodukte in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit (s. Gleichung 4.2).

Bei allen Messungen wurden neben Aceton Kohlendioxid, Kohlenmonoxid sowie einige organische Substanzen nachgewiesen. Diese organischen Spezies konnten anhand ihrer Retentionszeiten im Gaschromatographen als Propen, Acrolein, Methanol, Essigsäure und im wesentlichen Acetaldehyd identifiziert werden. Hierzu wurden solche organischen Substanzen in die Gaschromatographen der Anlagen injiziert, die aufgrund der Molekülstruktur als Reaktionsprodukte auftreten könnten. Die erhaltenen Retentionszeiten wurden anschließend mit denen des Onlinebetriebes verglichen. Zur Vereinfachung der Versuchsauswertung wurden die identifizierten, organischen Zwischenprodukte zu einer Pseudospezies PO (s. Gleichung 4.7) zusammengefaßt. Bei einigen Messungen trat unabhängig von der Art des eingesetzten Kontaktes ein weiteres Reaktionsprodukt auf, das nicht identifiziert werden konnte. Aufgrund seiner sehr kleinen Konzentration (Peakflächen kleiner als 1% der Acetaldehydpeakflächen) kann es jedoch bei der Beschreibung des Reaktionsgeschehens vernachlässigt werden.

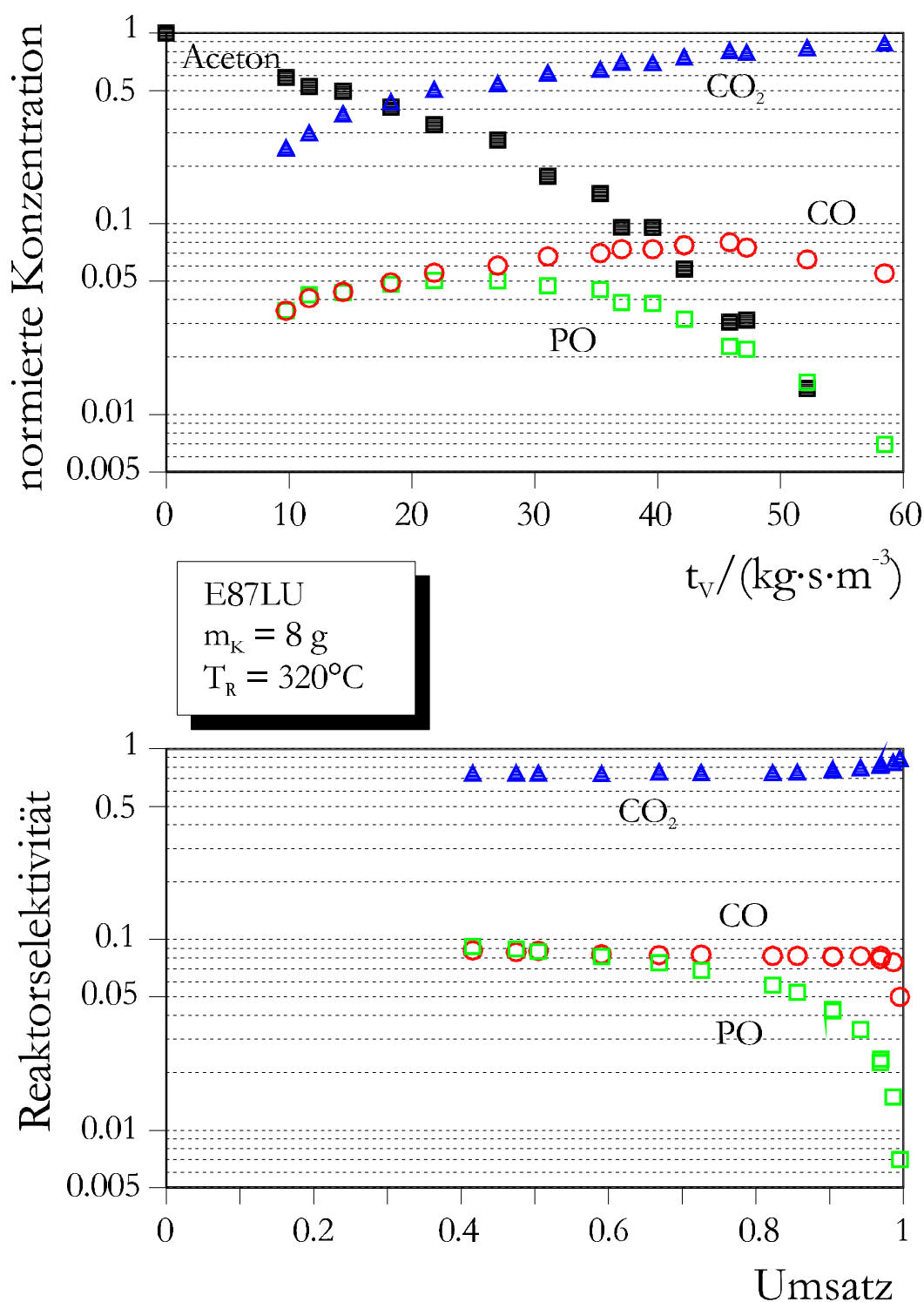


Abbildung 6.2: Typisches Meßergebnis der Oxidation von Aceton an einem perowskitischen Formkörper; hier Extrudat E87LU.

Die normierte Konzentration des Acetons beginnt beim Wert 1 (100%) und fällt mit steigender Verweilzeit kontinuierlich ab. Die normierte Konzentration des Kohlendioxids beginnt bei Null (auf der logarithmischen Skala nicht darstellbar) und nähert sich für große Verweilzeiten dem Wert 1. Die normierten Konzentrationen des Kohlenmonoxids und der Pseudospezies PO durchlaufen jeweils ein

Maximum und nähern sich für große Verweilzeiten wieder dem Wert 0. Diese Verläufe sind typisch für Zwischenprodukte.

Im unteren Teil der Abbildung 6.2 sind auf der logarithmischen Ordinate die Reaktorselectivitäten (s. Gleichung 4.9) in Abhängigkeit vom Acetonumsatz aufgetragen. Die Reaktorselectivitäten bezüglich Kohlenmonoxid und der organischen Zwischenprodukte (PO) nehmen mit steigendem Umsatz ab, die Reaktorselectivität bezüglich Kohlendioxid steigt dagegen stetig an und nähert sich dem Wert 1. Die durch Extrapolation erhaltenen Kornselectivitäten haben den Wert 0,8 für CO_2 sowie jeweils 0,1 für Kohlenmonoxid und die organischen Zwischenprodukte. Aceton wird somit in Parallelreaktionen zu Kohlendioxid und den Zwischenprodukten umgesetzt, welche wiederum ihrerseits in Folgereaktionen zum Endprodukt Kohlendioxid weiterreagieren.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich ein Reaktionsnetzwerk aus Parallel- und Folgereaktionen für die kohlenstoffhaltigen Spezies aufstellen:

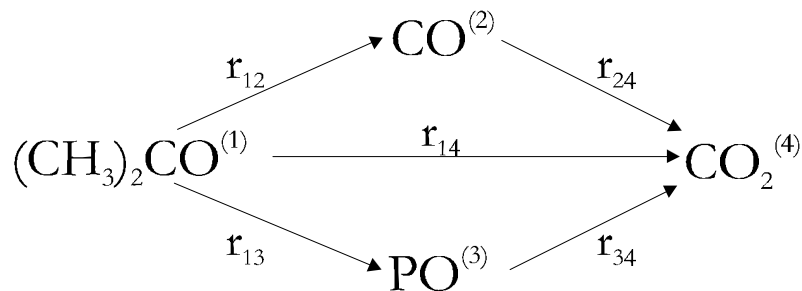


Abbildung 6.3: Reaktionsnetzwerk der Acetonoxidation an perowskitischen Formkörpern.

Aceton (1) kann hierin sowohl direkt zu Kohlendioxid (4) als auch über die Zwischenprodukte CO (2) bzw. PO (3) zum Endprodukt CO_2 oxidiert werden.

Für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten werden folgende Gleichungen angenommen:

$$r_{12} = k_{12} \cdot c_1 \quad (6.1)$$

$$r_{13} = k_{13} \cdot c_1 \quad (6.2)$$

$$r_{14} = \frac{k_{14} \cdot c_1}{1 + b \cdot c_1} \quad (6.3)$$

$$r_{24} = \frac{k_{24} \cdot c_2}{1 + b \cdot c_1} \quad (6.4)$$

$$r_{34} = \frac{k_{34} \cdot c_3}{1 + b \cdot c_1} \quad (6.5)$$

Es handelt sich bei den partiellen Oxidationen r_{12} und r_{13} um Reaktionen erster Ordnung bezüglich Aceton. Bei der Totaloxidation tritt eine gebrochene Ordnung

und bei den Reaktionen r_{24} und r_{34} eine Edukthemmung auf. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Sauerstoffkonzentration wird aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses nicht separat berücksichtigt.

Die praktische Bedeutung der einzelnen Reaktionspfade für die katalytische Nachverbrenung flüchtiger, organischer Komponenten kann am hier angeführten Beispiel beschrieben werden. Bei der Nachverbrenung ist man aufgrund gesetzlicher Vorschriften bestrebt, das Aceton direkt zu CO_2 zu oxidieren. Der Reaktionspfad 14 ist also der erwünschte Reaktionsweg. Wie in dem hier aufgeführten Ergebnis beobachtet man jedoch die Bildung von Zwischenprodukten, die oftmals giftiger als das Edukt selbst sind (z.B. CO) und somit strengeren Grenzwerten genügen müssen. Dieser Sachverhalt ist daher soweit wie möglich zu vermeiden. Die Reaktionspfade 12 und 13 sind somit im Sinne der katalytischen Nachverbrenung unerwünscht.

In Abbildung 6.4 sind nochmals die Konzentrationen über der modifizierten Verweilzeit aus Abbildung 6.2 aufgetragen. Zusätzlich sind nun die mit dem in Abbildung 6.3 vorgestellten Reaktionsnetzwerk und den einzelnen in den Gleichungen 6.1 bis 6.5 angeführten Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten Verläufe der jeweiligen Spezies (s. Kapitel 4.3.2) eingezeichnet. Man erkennt, daß die gemessenen Verläufe sehr gut nachvollzogen werden können. Das bedeutet, daß das zuvor vorgestellte Netzwerk zusammen mit den Reaktionsgeschwindigkeiten für die Beschreibung der Acetonoxidation an perowskitischen Kontakten geeignet ist.

Aus der mathematischen Modellierung lassen sich für jede Messung die Werte für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_{ij} und die Hemmungskonstante b ermitteln (s. Kapitel 4.3.3). Da jeder Kontakt bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, stellen diese kinetischen Parameter das Reaktionsgeschehen in konzentrierter Form dar.

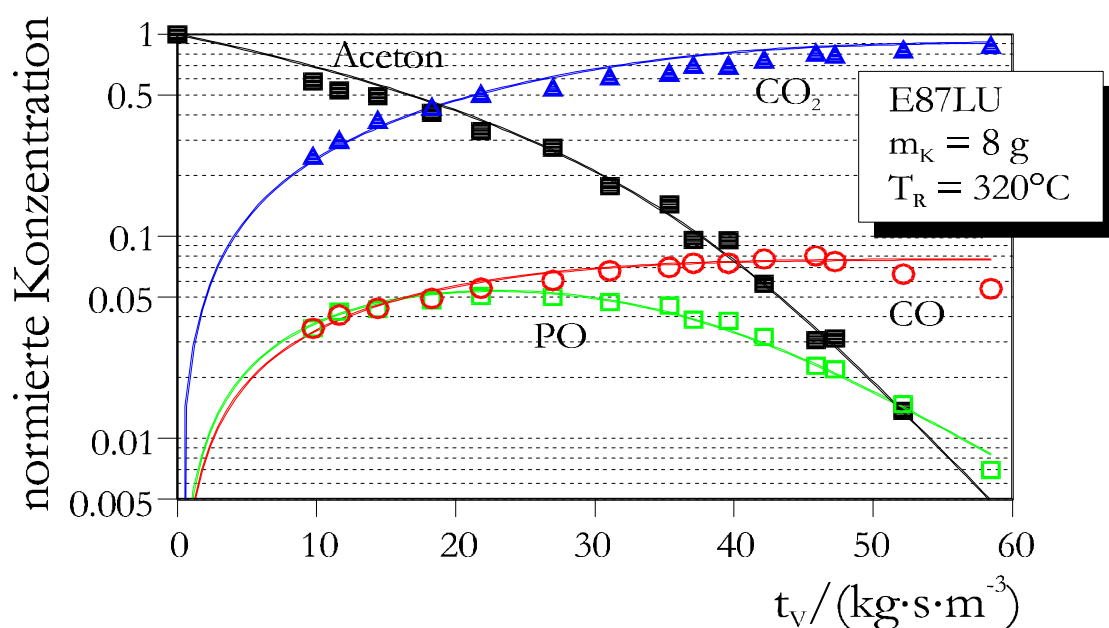


Abbildung 6.4: Meßergebnis der Acetonoxidation mit mathematischer Modellierung.

6.2.2 Katalytische Eigenschaften der perowskitischen Schalenkontakte

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Kontakte verglichen, die durch Beschichtung inerter Steatitkugeln mit *TP700* präpariert wurden (s. Kapitel 3.2.2). Jeweils bei der niedrigsten Temperatur befanden sich im Zapfstellenreaktor ausschließlich beschichtete Steatitkugeln und somit 1,8 g LaMnO_3 . Mit zunehmender Reaktortemperatur wurde die anfängliche Schüttung mehr und mehr mit unbeschichteten und damit katalytisch inerten Steatitkugeln verdünnt bis sich bei der höchsten Temperatur nur noch jeweils 0,22 g LaMnO_3 im Reaktor befanden. In Abbildung 6.5 ist der natürliche Logarithmus der auf die Aktivkomponentenmasse bezogenen Geschwindigkeitskonstanten über der inversen Reaktortemperatur aufgetragen:

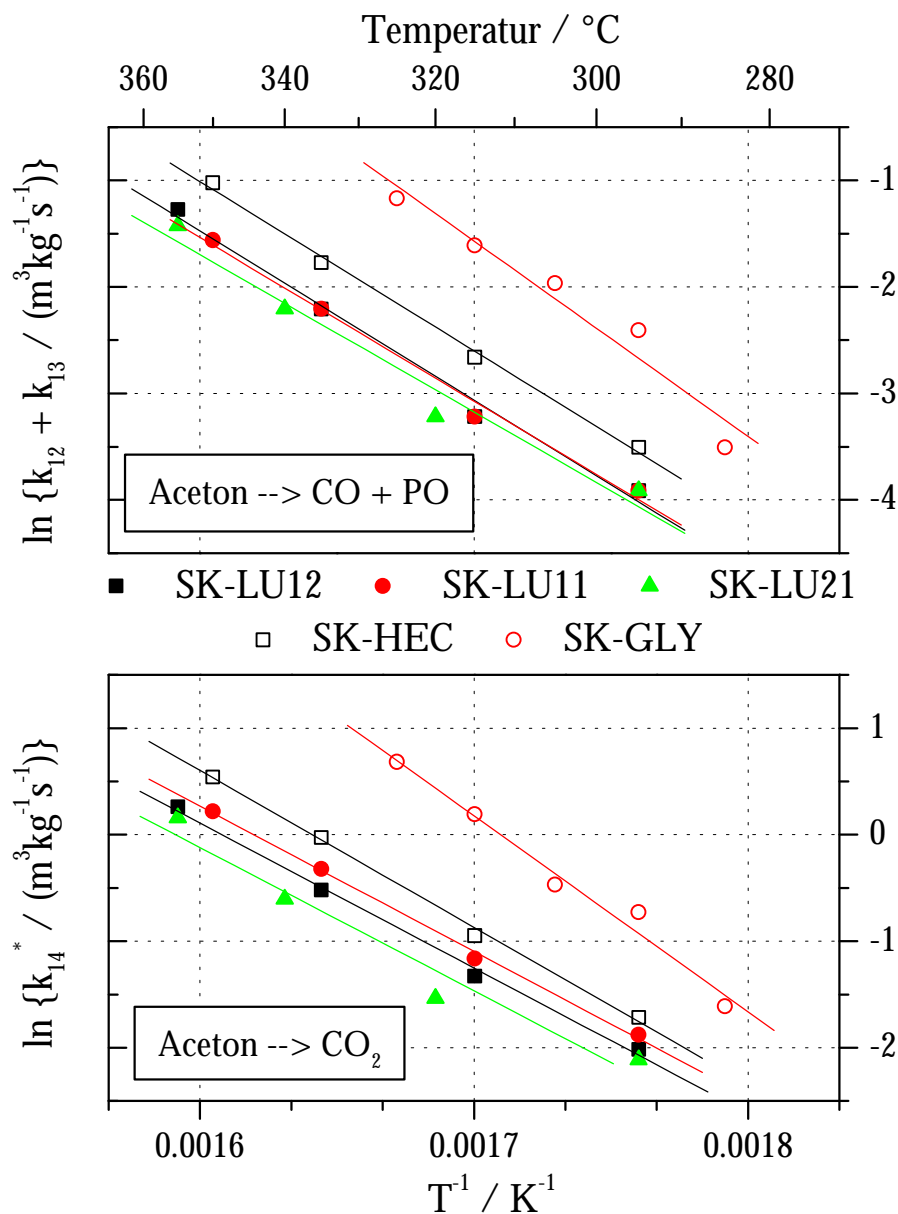


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton an LaMnO_3 -Schalenkontakten.

Im oberen Diagramm der Abbildung 6.5 sind die Summen der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionspfade von Aceton zu den Zwischenprodukten CO und der Pseudospezies PO ($k_{12}+k_{13}$) eingezeichnet. Ein unmittelbarer Vergleich der für den Reaktionspfad von Aceton zu CO_2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{14} ist aufgrund der gebrochenen Ordnung dieser Reaktionsgeschwindigkeit (s. Gleichung 6.3) nicht möglich. Im unteren Diagramm sind daher die zuvor berechneten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{14}^* (Berechnung in Kapitel 9.3.3) über der inversen Reaktortemperatur aufgetragen. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus gegen die reziproke Reaktortemperatur ergibt sich jeweils ein linearer Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie und aus dem Ordinatenabschnitt der Frequenzfaktor für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton berechnet werden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 9.16 (s. Kapitel 9.3.4) aufgeführt.

Man sieht, daß der Schalenkontakt *SK-GLY* in beiden Diagrammen die größten Werte der Geschwindigkeitskonstanten über dem gesamten Temperaturbereich besitzt. Dies bedeutet, daß dieser Kontakt der aktivste sowohl bei der partiellen als auch vollständigen Oxidation von Aceton ist. Weiterhin kann man feststellen, daß die mit SiO_2 -Sol hergestellten Schalenkatalysatoren die geringsten Aktivitäten besitzen. Dabei ist kein Einfluß der Haftmittelkonzentration zu erkennen. Die Werte der einzelnen Kontakte sind nahezu identisch. *SK-HEC* besitzt nur eine geringfügig größere Aktivität als die mit SiO_2 -Sol hergestellten Katalysatoren.

Bei der Messung der spezifischen Oberflächen ergab sich hingegen für den Kontakt *SK-GLY* der kleinste Wert (s. Tabelle 6.4). Die Katalysatoren, die mit SiO_2 -Sol hergestellt wurden, weisen deutlich größere spezifische Oberflächen auf als die beiden mit organischen Haftmitteln präparierten. Dies ist auf den Beitrag der SiO_2 -Partikeln an der Oberfläche zurückzuführen. Aus demselben Grund steigen die Werte mit größer werdender SiO_2 -Konzentration des Haftmittels an.

Tabelle 6.4: Spezifische Oberflächen in m^2/g der perowskitischen Schalenkontakte ermittelt nach der BET-Methode.

<i>SK-LU12</i>	<i>SK-LU11</i>	<i>SK-LU21</i>	<i>SK-HEC</i>	<i>SK-GLY</i>
2,4	2,5	2,9	1,7	1,4

Im Gegensatz zu den Aktivitäten differiert das Selektivitätsverhalten der verschiedenen Schalenkontakte nicht. Berechnet man das Verhältnis der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten zu den Zwischenprodukten CO und PO ($k_{12} + k_{13}$) und der Geschwindigkeitskonstante zum Endprodukt CO_2 (k_{14}^*) ergibt sich temperaturunabhängig bei allen Kontakten ein Wert von rund 0,2.

Der Aktivitätsabfall bei den mit SiO_2 -haltigen Haftmitteln hergestellten Kontakten sollte also auf der Umhüllung der perowskitischen Aktivkomponente beruhen. Die geringe Aktivität des mit Hydroxyethylcellulose beschichteten Kontaktes ist auf die Abrasion eines Teils der Aktivkomponente beim Befüllen des Reaktors aufgrund seiner geringen Festigkeit (s. Kapitel 5.1) zurückzuführen.

6.2.3 Katalytische Eigenschaften der perowskitischen Extrudate

Perowskitische Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid

Wie wirken sich festigkeitssteigernde Zusätze auf die katalytischen Eigenschaften der perowskitischen Extrudate aus? Zur Klärung dieser Frage werden in diesem Kapitel die Geschwindigkeitskonstanten der Formkörper verglichen, die ausgehend von einem Versatz aus gamma-Aluminiumoxid, Pseudoböhmit und unterschiedlichen Anteilen LaMnO_3 extrudiert wurden (s. Kapitel 3.2.3). Im Zapfstellenreaktor befanden sich Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 2 mm, Außendurchmesser von 4 mm und 10 mm Länge. Bei der niedrigsten Temperatur war der Reaktor vollständig mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt. Bei den höheren Temperaturen wurde entsprechend weniger Extrudat für einen bestimmten Umsatz benötigt und die katalytisch aktiven Kontakte waren homogen mit Steatitkugeln ($d = 3 \text{ mm}$) verdünnt, damit der ganze Reaktorraum ausgefüllt war.

In Abbildung 6.6 ist der natürliche Logarithmus der auf die Masse perowskitischer Aktivkomponente bezogenen Geschwindigkeitskonstanten über der inversen Reaktortemperatur aufgetragen. Im oberen Teil werden die Reaktionspfade des Netzwerkes von Aceton zu den Zwischenprodukten betrachtet. Im unteren Teil der Abbildung sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die direkte, vollständige Oxidation von Aceton zum thermodynamisch stabilen Endprodukt CO_2 eingezeichnet. Es werden jeweils die mit kolloidaler Kieselsäurelösung präparierten Extrudate betrachtet.

Man erkennt, daß der Kontakt *E2KS* mit dem geringsten Aktivkomponentenanteil von 2 Gew.-% in beiden Diagrammen die größten Werte über dem gesamten Temperaturbereich besitzt. Mit steigendem Anteil LaMnO_3 nimmt die Aktivität sowohl bezüglich der partiellen als auch vollständigen Oxidation von Aceton ab. Da alle Geschwindigkeitskonstanten auf die Masse des Perowskits bezogen sind, sollten sich die Werte der jeweiligen Katalysatoren nicht unterscheiden.

Bei allen Extrudaten konnten keine anderen Kristallstrukturen, als die der eingesetzten Komponenten nachgewiesen werden. Zusätzliche Messungen im Zapfstellenreaktor ergaben, daß die katalytische Aktivität von Extrudaten ohne LaMnO_3 bei den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar ist. In Tabelle 6.5 sind die spezifischen Oberflächen der Formkörper zusammengefaßt. Die Abnahme der Werte mit zunehmendem Anteil LaMnO_3 ist auf die wesentlich kleinere spezifische Oberfläche des Perowskits verglichen mit gamma-Aluminiumoxid und Pseudoböhmit ($16,9 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu $215 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $259 \text{ m}^2/\text{g}$) zurückzuführen.

Tabelle 6.5: *Spezifische Oberflächen (BET) in m^2/g der perowskitischen Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid und -hydroxid.*

<i>E2KS</i>	<i>E5KS</i>	<i>E10KS</i>	<i>E2HAc</i>	<i>E5HAc</i>	<i>E10HAc</i>
147	134	100	136	134	121

Bei der Benutzung des Binders wird durch die Ausbildung von Feststoffbrücken ein Teil des katalytisch aktiven Perowskits bedeckt und kann somit nicht mehr an der Oxidation teilnehmen. Dieser Effekt nimmt mit größer werdendem Anteil LaMnO_3 und konstanter Bindermenge zu, da damit verhältnismäßig mehr SiO_2 für eine Bedeckung zur Verfügung steht.

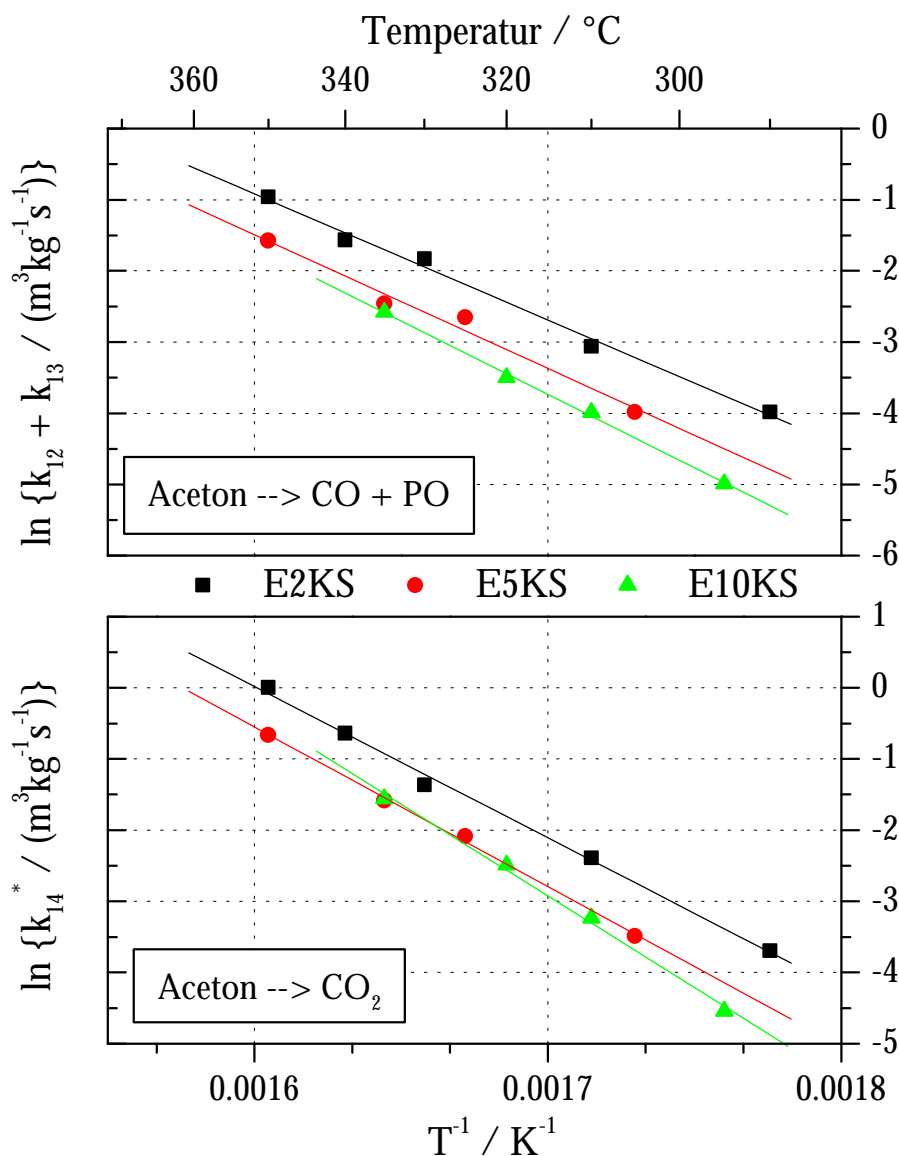


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton an perowskitischen Extrudaten.

In Tabelle 9.17 (s. Kapitel 9.3.4) sind für alle Katalysatoren die aus den linearen Zusammenhängen von Geschwindigkeitskonstanten und Reaktortemperaturen mit dem Arrheniusansatz berechneten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren der partiellen und vollständigen Oxidation von Aceton aufgeführt.

Anders war der Befund, wenn Essigsäure als Peptisierer benutzt wurde. Im untersuchten Temperaturbereich konnte keine Aktivitätsabnahme durch die Verwendung dieses Zusatzes festgestellt werden. Diese organische Komponente sollte bei der Kalzinierung zersetzt werden. In Tabelle 6.6 sind die einzelnen kinetischen

Parameter der Oxidation von Aceton für die mit Essigsäure präparierten Extrudate beispielhaft für eine Reaktortemperatur von 290°C aufgeführt:

Tabelle 6.6: *Geschwindigkeitskonstanten und Konstante b der Teilreaktionen der Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid und Essigsäure bei $T_R = 290^\circ\text{C}$.*

Extrudat	kinetische Parameter $k_{ij} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ und $b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$					
	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{24}	k_{34}	b
<i>E2HAc</i>	0,025	0,008	0,483	0,091	0,234	8,3
<i>E5HAc</i>	0,033	0,007	0,454	0,124	0,215	7,9
<i>E10HAc</i>	0,021	0,013	0,777	0,062	0,102	7,6

Bei Betrachtung der Parameter in Tabelle 6.6 ist festzustellen, daß die jeweiligen Summen der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{13} nahezu gleich sind. Aceton wird also an den verschiedenen Katalysatoren in gleichem Ausmaß partiell oxidiert. *E10HAc* besitzt bei annähernd gleichem b -Wert wie die anderen Kontakte, somit gleichem Einfluß der Hemmung durch Aceton (s. Gleichungen 6.3 - 6.5), eine größere Konstante k_{14} . Dies bedeutet, daß an diesem Kontakt verhältnismäßig mehr Aceton vollständig zu Kohlendioxid als partiell zu den Zwischenprodukten oxidiert wird. Jedoch sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Folgereaktionen der entstandenen Zwischenprodukte (k_{24} bzw. k_{34}) bei diesem Kontakt kleiner als bei den anderen beiden. Dies führt letztendlich zu vergleichbaren Zwischenproduktausbeuten wie bei den Kontakten mit geringerem LaMnO_3 -Anteil.

Zur Beschreibung des Selektivitätsverhaltens sind in Tabelle 6.7 die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Aceton zu den Zwischenprodukten und Kohlendioxid zu sehen:

Tabelle 6.7: *Verhältnis der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten der perowskitischen Extrudate bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen.*

Extrudat	$T_R / ^\circ\text{C}$	$\frac{k_{12} + k_{13}}{k_{14}^*}$	Extrudat	$T_R / ^\circ\text{C}$	$\frac{k_{12} + k_{13}}{k_{14}^*}$
<i>E2HAc</i>	290	0,4	<i>E2KS</i>	290	0,7
	310	0,4		310	0,5
	320	0,3		335	0,6
	340	0,3		340	0,4
<i>E5HAc</i>	270	0,5	<i>E5KS</i>	305	0,6
	290	0,6		325	0,6
	300	0,3		335	0,4
	320	0,2		350	0,4
<i>E10HAc</i>	260	0,4	<i>E10KS</i>	295	0,6
	270	0,5		310	0,5
	280	0,4		320	0,4
	290	0,2		335	0,4

Im Gegensatz zu den Schalenkatalysatoren (s. Kapitel 6.2.2) zeigen die Extrudate unterschiedliche Selektivitäten. Die Werte, mit denen die Teilreaktionen von Aceton zu CO und der Pseudospezies PO selektiver als die Teilreaktion zu CO₂ durchlaufen wurden, reichen von 0,2 bis 0,7.

Zwei Feststellungen sind zu treffen: (1) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten nimmt bei nahezu allen Kontakten mit zunehmender Temperatur ab. Bei größeren Reaktortemperaturen wird also die Bildung des thermodynamisch stabilen Endproduktes CO₂ favorisiert. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten sind (2) bei entsprechender Reaktortemperatur und LaMnO₃-Anteil bei den mit kolloidaler Kieselsäurelösung hergestellten Extrudaten größer als bei den mit Essigsäure präparierten.

Die in diesem Kapitel betrachteten Extrudate enthalten nur relativ wenig perowskitische Aktivkomponente. Somit zeigt sich die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften durch die bei der Formgebung benutzten siliciumhaltigen Zusätze nicht so deutlich wie z.B. bei den Schalenkontakten im vorangegangenen Kapitel.

Perowskitische Extrudate

Die in diesem Kapitel betrachteten Extrudate (Vollzylinder 1 mm · 5 mm) wurden mit der perowskitischen Aktivkomponente TP700 als einzigem festen Versatzbestandteil präpariert (s. Kapitel 3.2.3). Da der Anteil LaMnO₃ pro Formkörper sehr groß ist, waren relativ wenige Extrudate nötig, um bei den hier betrachteten Temperaturen einen nahezu vollständigen Acetonsatz am Ende der Schüttung zu erreichen. Die Oxidation verlief also an vergleichsweise wenigen Katalysatoren. Bei niedrigeren Temperaturen konnte die axiale Isothermie des Zapfstellenreaktors nur schwer angenähert werden. Eine Abschätzung (s. Kapitel 9.3.2) ergibt jedoch, daß die Erhöhung der Katalysatortemperatur aufgrund der Exothermie der Acetonoxidation und einer begrenzten Wärmeabfuhr maximal 14 K beträgt und somit die Ergebnisse nicht wesentlich verfälschen konnte.

In Abbildung 6.7 ist wiederum der natürliche Logarithmus der auf die Masse LaMnO₃ bezogenen Geschwindigkeitskonstanten über der inversen Reaktortemperatur aufgetragen. Im oberen Diagramm werden die Teilreaktionen von Aceton zu den Zwischenprodukten betrachtet, im unteren Teil die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten pseudoerster Ordnung zu Kohlendioxid. Aufgetragen sind die Werte für die nach Vorgehensweise „LU“ präparierten Extrudate.

Man sieht, daß der Kontakt E91LU bei der partiellen und vollständigen Oxidation von Aceton die größte Aktivität aufweist. Die Aktivität nimmt mit dem Anteil an LaMnO₃ ab. Diese Tendenz trat auch bei den Vorversuchen der zu Granulat zerkleinerten Extrudate im Integralreaktor auf (s. Kapitel 6.1.2). Wie in Tabelle 6.8 zu sehen, nehmen die spezifischen Oberflächen der Extrudate hingegen mit abnehmendem LaMnO₃-Gehalt zu, da jeweils der Gehalt an SiO₂ zunimmt. Somit kann eine Aktivitätsabnahme wiederum nur auf die Bedeckung des Perowskits zurückgeführt werden.

Tabelle 6.8: Spezifische Oberflächen in m^2/g der perowskitischen Extrudate ermittelt nach der BET-Methode.

<i>E91LU</i>	<i>E87LU</i>	<i>E83LU</i>	<i>E80LU</i>	<i>E87KS</i>	<i>E83KS</i>	<i>E80KS</i>
9,5	8,9	15,2	12,6	7,1	15,1	17,7

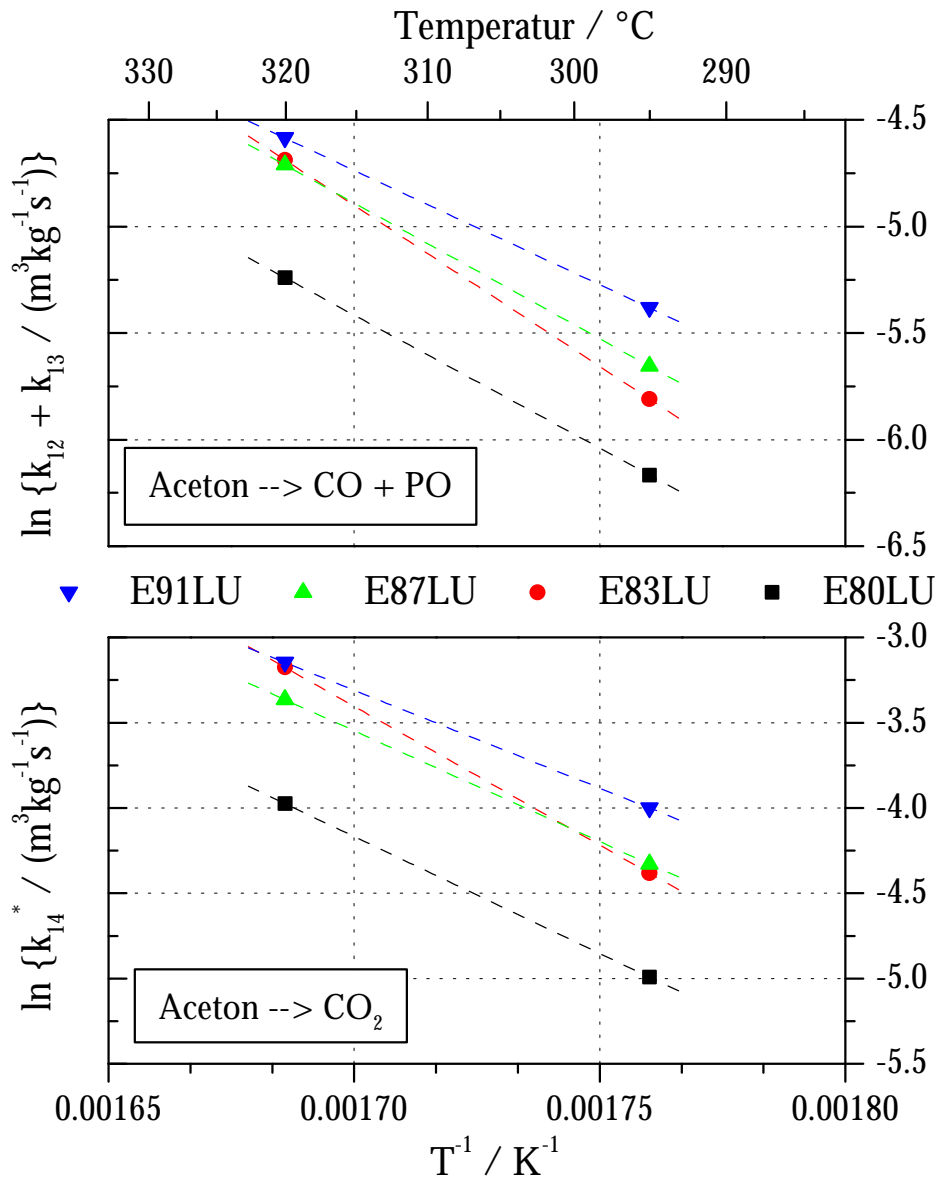


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton an perowskitischen Extrudaten.

Wie bei den Vorversuchen in Kapitel 6.1.2 konnte für die Extrudate, bei denen der Binder für die Alginatherstellung benutzt wurde (Vorgehensweise „KS“), kein Zusammenhang zwischen Perowskitanteil und Aktivität beobachtet werden. Als Beispiel sind in Tabelle 6.9 die massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktortemperatur von 320°C aufgeführt.

Da die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in den vorangegangenen Abschnitten mit dem Arrheniusansatz (Gleichung 4.18) beschrieben werden konnte, wird hier nach derselben Weise verfahren. Die Genauigkeit der

Ermittlung ist jedoch geringer, da die Oxidation nur bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton sind in Tabelle 9.18 (s. Kapitel 9.3.4) zusammengefaßt.

Tabelle 6.9: Auf die Masse LaMnO_3 bezogene Geschwindigkeitskonstanten der nach Vorgehensweise „KS“ präparierten Extrudate bei $T_R = 320^\circ\text{C}$.

Extrudat	Geschwindigkeitskonstante $k_{ij} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
	$k_{12} + k_{13}$	k_{14}^*
E80KS	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
E83KS	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
E87KS	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$

Das Verhältnis der massenbezogenen Geschwindigkeitskonstanten ($k_{12}+k_{13}$) zu k_{14}^* beträgt bei allen Extrudaten temperaturunabhängig rund 0,3.

Der Vergleich mit dem diesbezüglichen Wert von 0,2 der Schalenkontakte (s. Kapitel 6.2.2) vermittelt den Eindruck, daß an diesen Extrudaten trotz ihrer größeren charakteristischen Länge mehr Zwischenprodukte gebildet werden. Jedoch werden die Konzentrationen der Spezies CO und PO auch durch die Geschwindigkeiten ihrer Folgereaktionen zu CO_2 mitbestimmt.

Eine objektive Einschätzung der Zwischenproduktbildung ist mit den Kornselektivitäten möglich. Diese im Reaktor bezüglich der partiell oxidierten Produkte maximal erreichbaren Selektivitäten betragen z.B. bei einer Reaktortemperatur von 320°C unabhängig von der Katalysatorform jeweils rund 0,1 für Kohlenmonoxid und die organischen Zwischenprodukte (vgl. Abbildung 6.2). Dies bedeutet, daß an den perowskitischen Kontakten bei Anströmung mit reinem Aceton stets die gleiche Menge davon partiell oxidiert wird.

Als Fazit der Versuche im Zapfstellenreaktor bleibt festzuhalten, daß, wie vermutet, die Zusätze zumeist einen negativen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren besitzen. So kann die Aktivitätsabnahme bei der Benutzung eines siliciumhaltigen Binders nur auf die Bedeckung aktiver Zentren zurückgeführt werden. Bei den Extrudaten ist der Umfang der Beeinflussung zudem von der Art der Binderezugabe abhängig. Dagegen führt die Verwendung eines organischen Zusatzes, wie Essigsäure als Peptisierer bei der Extrusion, zu keiner Abnahme der Aktivität.

7 Vergleich der Katalysatoren im Hinblick auf eine praktische Anwendung bei der Abluftreinigung

In der vorliegenden Arbeit wurden perowskitische Katalysatoren durch verschiedene Formgebungsverfahren hergestellt und im Hinblick auf einen technischen Einsatz bei der katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteln in Abluftströmen untersucht.

Voraussetzung hierfür war ein Verfahren, das zur Herstellung ausreichender Mengen perowskitischer Aktivkomponente mit geringem Aufwand geeignet ist. Mit der Tropfenpyrolyse konnte beispielhaft LaMnO_3 als feines Pulver kontinuierlich präpariert werden. Dieses Aktivmaterial besitzt eine größere Aktivität bei der Oxidation von Aceton als das kommerziell für die katalytische Nachverbrennung organischer Spezies benutzte CuMn_2O_4 oder die aus anderen Verfahren resultierenden La-Mn-Perowskite.

Für die Benutzung in kontinuierlich durchströmten Reaktoren muß das Katalysatormaterial jedoch in eine geeignete, mechanisch stabile Form gebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei technisch interessante Möglichkeiten der Formgebung angewandt: das Kompaktieren sowie die Extrusion mit und ohne Magerungskomponenten. Hierbei waren außer beim Kompaktieren stets Zusätze nötig. Es wurde festgestellt, daß die für die Festigkeit der Formkörper benötigten Substanzen zumeist einen negativen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften ausüben. Es ist also letztendlich ein Kompromiß zwischen einer hinreichenden, mechanischen Festigkeit und den katalytischen Eigenschaften einzugehen. Neben den angesprochenen Formgebungsverfahren wurden außerdem perowskitische Schalenkatalysatoren durch die Beschichtung eines inerten Trägers hergestellt. Um das Reaktorvolumen klein zu halten und eine Sicherheit gegenüber Abrasion zu besitzen, scheidet ein praktischer Einsatz dieses Katalysatortyps bei der katalytischen Nachverbrennung aus. Die diesbezüglich erhaltenen Resultate dienen jedoch ebenfalls dazu, die Beeinflussung der Katalysatoreigenschaften durch bei der Herstellung benutzte Zusätze zu verdeutlichen.

Neben einer ausreichenden mechanischen Stabilität sollten Katalysatoren primär eine große Aktivität bei der Oxidation des in der Abluft störenden Lösemittels besitzen. Vergleicht man die aus kinetischen Messungen der verschiedenen Formkörper erhaltenen Daten, sind unterschiedliche Aktivitäten festzustellen. In der folgenden Abbildung 7.1 sind die auf die Masse LaMnO_3 bezogenen, effektiven Geschwindigkeitskonstanten für die Acetonoxidation (s. Kapitel 9.3.3) über der Temperatur im Zapfstellenreaktor aufgetragen. Betrachtet werden die jeweils aktivsten Kontakte eines jeden Formgebungsprozesses. Mittels Kompaktierung hergestelltes Granulat besaß keine ausreichende Festigkeit für eine kinetische Untersuchung.

Man sieht, daß im untersuchten Temperaturbereich die mit Glycerin präparierten Schalenkatalysatoren (*SK-GLY*) die größte Aktivität besitzen. Der Kontakt *E10HAc*, bei dem Aluminiumoxid und -hydroxid die hauptsächlichen Versatzkomponenten waren, liegt nur geringfügig darunter. Der Kontakt *E91LU*, bei dem nur die perowskitische Aktivkomponente *TP700* der feste Versatzbestandteil war, besitzt die kleinsten effektiven Geschwindigkeitskonstanten. Der Grund dafür sollte sein, daß sich in den Extrudaten ein Teil des Perowskits in für die Oxidation unzugänglichen Bereichen, z.B. Einschlüssen, befindet.

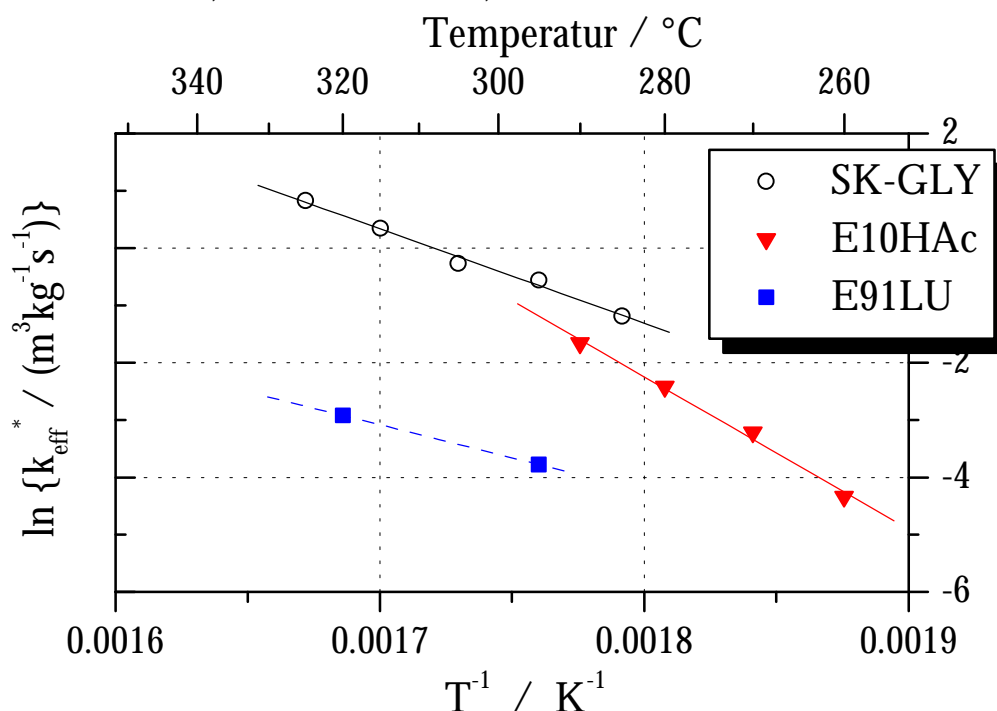


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} für die Oxidation von Aceton an LaMnO_3 -Katalysatoren.

Allerdings ist neben der Aktivität auch eine hinreichende Selektivität zu den thermodynamisch stabilen Endprodukten wichtig. Denn bei der Oxidation von Lösemitteln wird generell die Bildung von Zwischenprodukten beobachtet, die teilweise giftiger als das Edukt selbst sein können und somit bei der Reaktorauslegung berücksichtigt werden müssen. So kann die Oxidation von Aceton durch ein Reaktionsnetzwerk beschrieben werden (s. Abbildung 7.2), in dem Aceton entweder direkt zu CO_2 oder in Parallelreaktionen zu CO und weiteren partiell oxidierten Zwischenprodukten (PO) reagiert, welche dann ihrerseits in Folgereaktionen vollständig oxidiert werden:

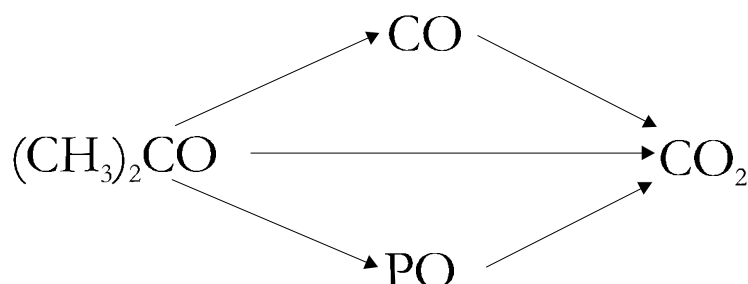


Abbildung 7.2: Reaktionsnetzwerk der Acetonoxidation an perowskitischen Kontakten.

Im ungünstigsten Falle kann ein Katalysator zwar aktiver als ein alternativ betrachteter sein, aber aufgrund seiner geringeren Produktselektivität in weitaus größerer Menge für die komplette Umsetzung aller Substanzen benötigt werden [97].

Für eine Reaktorauslegung muß die Einhaltung aller Grenzwerte für luftverunreinigende Stoffe gewährleistet werden. Durch die Kenntnis des Reaktionsnetzwerkes und der kinetischen Koeffizienten kann ein Nachverbrenungsreaktor so dimensioniert werden, daß ein nahezu vollständiger Umsatz der Schadstoffkomponenten einschließlich der dabei gebildeten Zwischenprodukte sichergestellt ist. In Abbildung 7.3 sind die Massenkonzentrationen (NTP) von Aceton, Kohlenmonoxid und der organischen Zwischenprodukte PO logarithmisch über der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Es handelt sich dabei um die Messung am Kontakt E91LU bei 295°C. Die Punkte markieren die Meßwerte, die durchgezogenen Linien zeigen die mit Hilfe des in Abbildung 7.2 vorgestellten Reaktionsnetzwerkes berechneten Verläufe (s. Kapitel 4.3.2). Zusätzlich sind die Grenzwerte nach TA-Luft [8] für Aceton (0,15 g/m³), Kohlenmonoxid (0,10 g/m³) und für kohlenstoffhaltige Komponenten der ersten Gefahrenklasse, z.B. Acetaldehyd oder Acrolein, (0,02 g/m³) als gestrichelte Linien eingezeichnet.

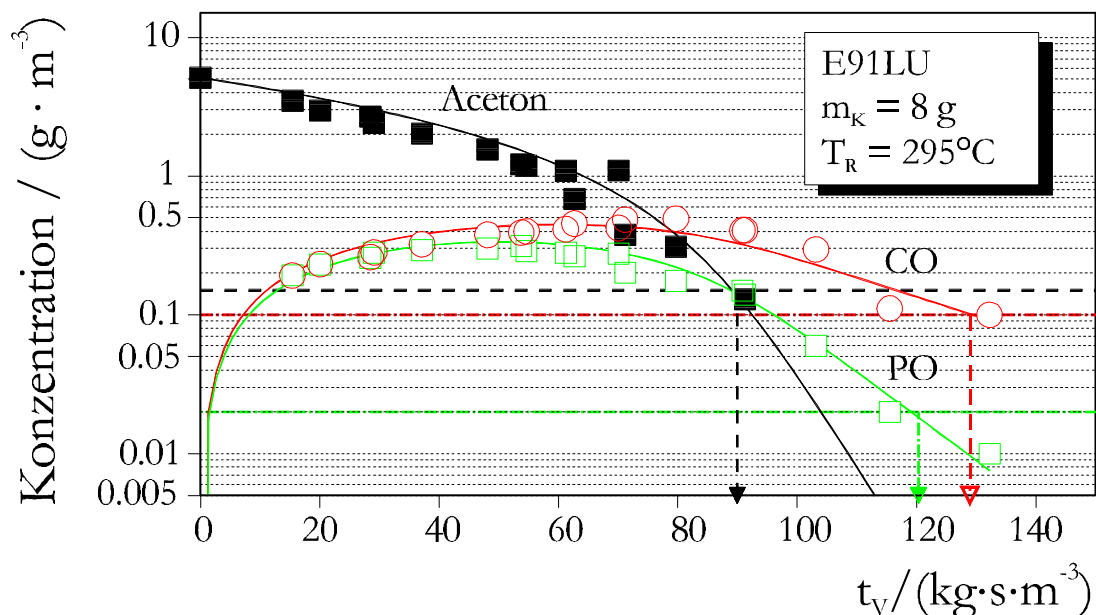


Abbildung 7.3: Massenkonzentrationen des Eduktes Aceton und der Zwischenprodukte CO und PO in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den Kontakt E91LU.

Die Eingangskonzentration an Aceton beträgt 5,2 g/m³. Der Grenzwert für Aceton wird bei einer modifizierten Verweilzeit von 90 kg·s/m³ erreicht. Allerdings liegen bei diesem Wert die Konzentrationen von Kohlenmonoxid und der organischen Zwischenprodukte PO noch deutlich über ihren strengeren Grenzwerten. Erst bei einer modifizierten Verweilzeit von ca. 128 kg·s/m³ werden die Grenzwerte aller Reaktanten eingehalten. Dabei wird in dem hier gezeigten Fall dieser für die Reaktorauslegung relevante Wert durch den Konzentrationsverlauf von Kohlenmonoxid festgelegt.

Beim Kontakt *E10HAc* wird die mindestens einzuhaltende Verweilzeit ebenfalls durch den Konzentrationsverlauf des Kohlenmonoxids festgelegt. Sie beträgt bei einer Reaktortemperatur von 295°C jedoch lediglich 18 kg·s/m³. Bei gleichem Volumenstrom mit Aceton beladener Abluft können also die gesetzlichen Vorschriften mit einer wesentlich kleineren Masse LaMnO₃ als bei Verwendung von *E91LU* eingehalten werden.

Ausschlaggebend für einen praktischen Einsatz der Katalysatoren ist jedoch auch die Frage, wie groß das Reaktorvolumen für ein bestimmtes Ergebnis sein muß. Geht man von Vollzylindern mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 5 mm aus, wird für die Einhaltung aller Grenzwerte bei einem Abluftstrom von 1 m³/s und einer Temperatur von 295°C beim Kontakt *E10HAc* ein Reaktorvolumen von 0,36 m³ benötigt. Obwohl beim Extrudat *E91LU* mehr Aktivkomponente für die Erreichung der Grenzwerte nach TA-Luft benötigt wird, beträgt das hierfür notwendige Reaktorvolumen nur 0,28 m³. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit den Extrudaten, bei denen der feste Versatzbestandteil nur *TP700* war, eine deutlich größere LaMnO₃-Schüttdichte (s. Gleichung 4.3) realisiert werden kann.

Vor dem Hintergrund der bei der katalytischen Nachverbrennung einzuhaltenen Grenzwerte stellen sich also in bezug auf die hierfür benötigte Masse LaMnO₃ die mit gamma-Aluminiumoxid und Pseudoböhmit hergestellten Extrudate als am geeignetsten heraus. Offensichtlich gelingt bei diesen Extrudaten am besten der Kompromiß zwischen mechanischer Festigkeit und katalytischen Eigenschaften. Für den geometrischen Aufbau des Katalysators werden im wesentlichen die kostengünstigen, aluminiumhaltigen Komponenten herangezogen. Durch die Benutzung von Essigsäure als Peptisierer kann eine ausreichende Festigkeit erzielt werden. Dieser Zusatz wird bei der Kalzinierung der Extrudate zersetzt und kann somit nicht mehr wie die siliciumhaltigen Binder die perowskitische Aktivkomponente umhüllen.

Der Nachteil der Verwendung von Träger- und Magerungskomponenten ist die Verringerung der Masse Aktivkomponente pro Formkörper und die dadurch kleinere Schüttdichte des Perowskits. Dadurch wird ein größeres Reaktorvolumen benötigt. Im vorliegenden Fall benötigen die Extrudate, bei denen der Perowskit der einzige feste Versatzbestandteil war, ein etwas kleineres Reaktorvolumen für die Erreichung aller gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte.

Die Formgebung mittels Extrusion bietet bei beiden Katalysatoren die Möglichkeit zwischen verschiedenen Reaktorkonzepten zu wählen. So besteht wie in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit, Extrudate als Katalysatorbett einzusetzen. Jedoch kann bei größeren Anforderungen an den Durchsatz auch zu monolithischen Extrudaten übergegangen werden, die axial mit einem vergleichsweise geringen Druckverlust durchströmt werden.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die mechanischen und katalytischen Eigenschaften perowskitischer Kontakte im Hinblick auf einen möglichen Einsatz bei der katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteln in Abluftströmen am Beispiel der Oxidation von Aceton experimentell untersucht.

Als perowskitische Aktivkomponente wurde LaMnO_3 mit einer großen Porosität von 71% und einer relativ großen spezifischen Oberfläche von etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ als feines Pulver nach dem Verfahren der Tropfenpyrolyse hergestellt. Dabei erhält man in einem einzigen Verfahrensschritt den Perowskit durch das Auftropfen einer wäßrigen Lösung der entsprechenden Nitrate zusammen mit Glucose auf eine heiße Oberfläche. Das Verfahren wurde sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt. Die diskontinuierliche Variante in einem Tiegelofen diente zur schnellen Ermittlung der prinzipiellen Einflüsse der einzelnen Betriebsparameter auf das Pyrolyseprodukt. Anschließend konnte unter geeigneten Bedingungen LaMnO_3 in ausreichender Menge für die anschließende Formgebung kontinuierlich und auf einfache Weise in einem Drehrohrofen hergestellt werden. Bei der Oxidation von Aceton besaß die bei 700°C und einer Verweilzeit von 10 Minuten im Drehrohrofen hergestellte Aktivkomponente die größte Aktivität, verglichen mit den durch anderen Verfahren hergestellten La-Mn-Perowskiten und kommerziell bei der katalytischen Nachverbrennung von organischen Spezies eingesetztem Kupfermanganat.

Für den Einsatz in kontinuierlich durchströmten Reaktoren ist die Verarbeitung des pulverförmigen Perowskits zu mechanisch stabilen Kontakten notwendig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden katalytisch aktive Granulate, Schalenkatalysatoren und Extrudate hergestellt. Außer bei den perowskitischen Granulaten war hierbei die Verwendung von Zusätzen notwendig, um einerseits die Formgebung durchführen zu können und andererseits Katalysatoren mit einer ausreichenden mechanischen Festigkeit zu erhalten. Die Herstellung von Katalysatoren mit einer dünnen, katalytisch aktiven Schale auf einem unporösen, inerten Träger erfolgte unter Verwendung verschiedener anorganischer und organischer Haftmittel. Für die Extrusion mußte die pulverförmige Aktivkomponente stets mit einem Plastifizierungsmittel (Alginat) zu einer bildsamen Masse verarbeitet werden. Einige Versätze beruhten hierbei auf der Basis von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ mit einem Anteil von LaMnO_3 bis zu 10 Gew.-%, bei anderen wurde als fester Bestandteil ausschließlich die perowskitische Aktivkomponente benutzt. Im Hinblick auf eine ausreichende Festigkeit der Extrudate wurden siliciumhaltige Binder oder Essigsäure als Peptisierer zugegeben. Die Versätze wurden homogenisiert und mit einer Strangpresse zu Hohl- und Vollzylindern geformt.

In Anlehnung an industriell angewandte Prüfmethoden wurde als Maß für die mechanische Festigkeit der Schalenkontakte die Abrasion der perowskitischen Aktivkomponente und bei den Extrudaten die Druckkraft bestimmt, die für eine Zerstörung der Formkörper benötigt wurde.

In einem integral betriebenen Durchflußreaktor wurden Vorversuche zur schnellen Bestimmung der Aktivität der Katalysatoren durchgeführt. Zur detaillierteren Ermittlung der katalytischen Eigenschaften diente ein Zapfstellenreaktor. Hierin wurde an den Kontakten die Kinetik der Acetonoxidation im Temperaturbereich zwischen 260 und 355°C gemessen. Am Reaktoreingang betrug der Acetonanteil in synthetischer Luft jeweils 0,2 Vol.-%. Zur kinetischen Beschreibung der Ergebnisse wurde ein Netzwerk aus Parallel- und Folgereaktionen für die kohlenstoffhaltigen Spezies herangezogen. Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen konnten durch eine Anpassungsrechnung ermittelt werden. Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß sich die Konzentrationen der Reaktanten in Abhängigkeit von deren Verweilzeit im Reaktor mit Hilfe der mathematischen Modellierung gut beschreiben lassen.

Die für eine hinreichende Festigkeit benötigten Zusätze besaßen zumeist einen negativen Einfluß auf die Aktivität der perowskitischen Katalysatoren. Bei der Herstellung perowskitischer Katalysatoren ist also immer ein Kompromiß zwischen den mechanischen und katalytischen Fähigkeiten einzugehen.

So wurde bei den Schalenkatalysatoren je nach benutztem Haftmittel eine Aktivitätsabnahme beobachtet. Wurde der Kontakt mit SiO_2 -Sol präpariert, war die Aktivität deutlich geringer als bei einem organischen Haftmittel, die Resistenz gegenüber einer Abrasion des Perowskits jedoch größer. Durch die Benutzung von Glycerin konnten letztendlich die größten Geschwindigkeiten der Acetonoxidation zusammen mit einer relativ großen mechanischen Festigkeit erzielt werden.

Ähnlich verhielt es sich bei den Extrudaten. Wurde das zur Plastizität benötigte Alginat nur mit demineralisiertem Wasser angesetzt und auch ansonsten keine Zusätze benutzt, besaßen die Extrudate die gleiche Aktivität wie die reine Aktivkomponente. Jedoch wiesen diese Kontakte eine zu geringe Festigkeit für den Einsatz in einem Katalysatorbett auf. Gab man dem Versatz oder dem Plastifizierungsmittel einen siliciumhaltigen Binder zu, war bei den Extrudaten zwar eine Steigerung der Stabilität aber auch eine Aktivitätsabnahme zu verzeichnen. Bei den extrudierten Kontakten mit einem LaMnO_3 -Gehalt bis 10 Gew.-% konnte auch durch die Verwendung von Essigsäure als Peptisierer eine ausreichende mechanische Festigkeit erzielt werden. Dieser organische Zusatz verringerte zudem nicht die Aktivität der damit präparierten Katalysatoren.

Bei der katalytischen Nachverbrennung muß die Einhaltung aller Grenzwerte für luftverunreinigende Stoffe sichergestellt werden. In bezug auf die dafür notwendige Masse LaMnO_3 stellen sich die auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ basierenden Extrudaten mit einem LaMnO_3 -Anteil von 10 Gew.-% am geeignetsten heraus. Die Extrudate, bei denen nur der Perowskit der feste Versatzbestandteil war, benötigen im Vergleich dazu ein etwas kleineres Reaktorvolumen.

9 Anhang

9.1 Experimentelle Vorgehensweise

9.1.1 Präparation und Charakterisierung der Aktivkomponenten

Tabelle 9.1: Chemikalien zur Präparation der perowskitischen Aktivkomponenten.

Chemikalie	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	> 97%	Riedel-de Haën
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	> 99%	Fluka
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	Fluka
Hydroxyethylcellulose	-	Fluka

Spezifikationen der Aktivkomponente TP700

Tabelle 9.2: Werte der 12 Gitterebenenabstände d in Å mit den größten Intensitäten aus der PDF-Karte Nr. 32-484 ($\text{LaMnO}_{3.15}$) und deren Intensitäten (Peakflächen) I in % (bezogen auf den Peak mit der größten Intensität I_{\max}).

I	100	95	95	80	80	80	75	70	70	70	50	40
d	1,937	2,75	2,72	1,585	1,231	1,224	1,365	1,591	1,570	1,379	2,24	3,86

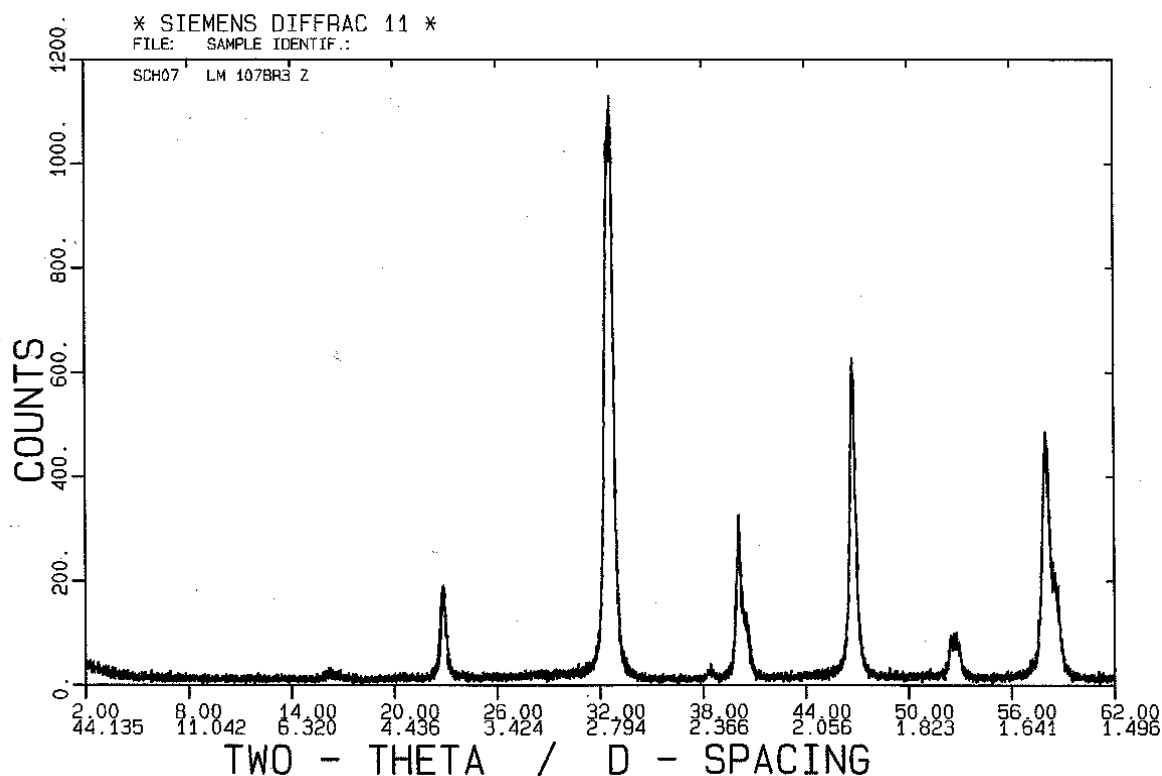


Abbildung 9.1: Röntgenbeugungsdiagramm der Aktivkomponente TP700; Pulververfahren, Wellenlänge der Röntgenstrahlung: $\lambda = 1,54056 \text{ Å}$.

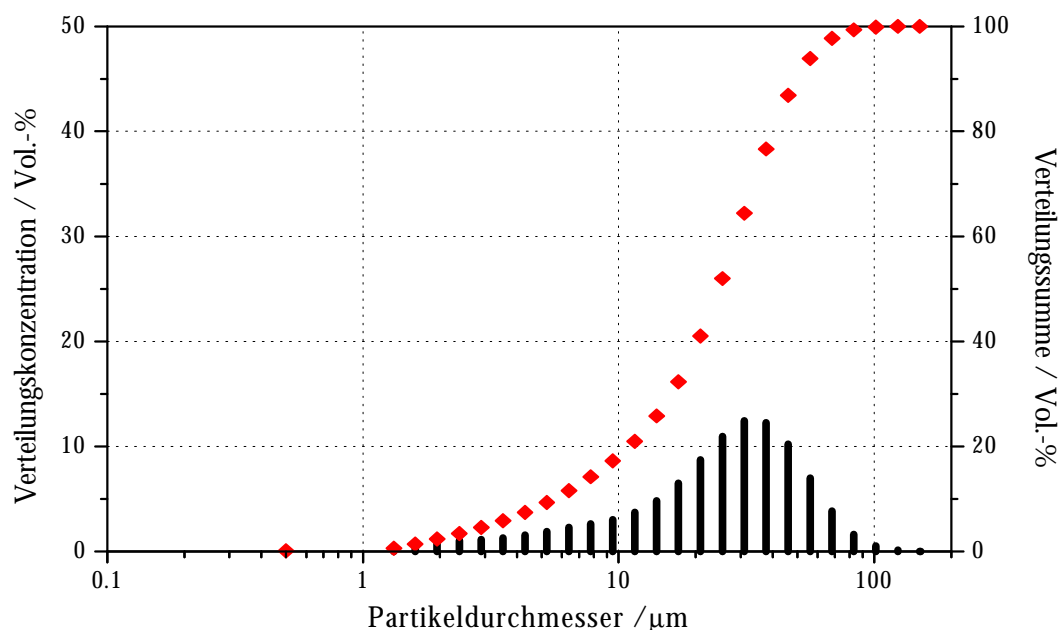


Abbildung 9.2: Partikelgrößenverteilung der Aktivkomponente TP700, ermittelt mit dem Verfahren der Laserbeugung; vorherige Dispersion in H_2O .

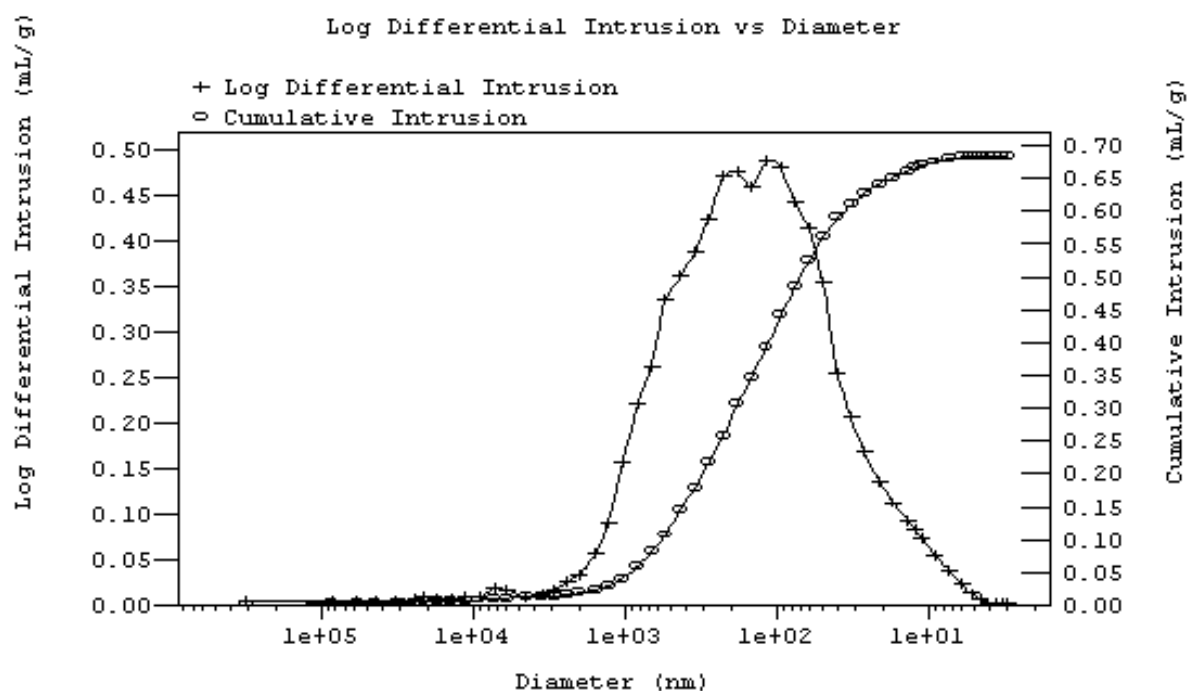


Abbildung 9.3: Porendurchmesserverteilung der Aktivkomponente TP700; ermittelt mit dem Verfahren der Quecksilberporosimetrie; maximaler Druck: 4000 bar. Rechte Ordinate (o): auf die Probenmenge bezogenes, intrudiertes Quecksilbervolumen, linke Ordinate (+): differentielle Änderung dieses Volumens.

9.1.2 Katalysatorformgebung

Tabelle 9.3: *Chemikalien zur Herstellung der katalytisch aktiven Formkörper.*

Chemikalie	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
Hydroxyethylcellulose	-	Fluka
SiO ₂ -Sol, Ludox AS40	40 Gew.-% SiO ₂	DuPont
kolloidale Si(OH) ₄ -Lösung	14 Gew.-% SiO ₂	Merck
Glycerin	ca. 87 Gew.-%	Merck
Alginsäure-Ammoniumsalz	-	Roth
AlO(OH)	s.u.	Condea Chemie
γ-Al ₂ O ₃	s.u.	eigene Herstellung
Essigsäure	100%	Riedel-de Haën
Salpetersäure	> 65%	Roth
Steatit	Kugeln (d = 3 mm)	Hoechst-Ceramtec

Pseudoböhmit: AlO(OH)

Pseudoböhmit ist ein amorphes Aluminiumoxid/-hydroxid, das sich besonders durch seine mikroporöse Oberflächenstruktur auszeichnet. Aufgrund seiner Kristallstruktur neigt es zur Bildung von Fasern, die während der Trocknung zu einer hochporösen, harten Struktur zusammenwachsen [106]. Das in dieser Arbeit verwendete Pseudoböhmit (PURAL SB, Condea Chemie GmbH) wird nach Herstellerangabe durch die Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit anschließender Sprühtrocknung hergestellt. In der nachfolgenden Tabelle 9.4 sind die von der Herstellerfirma ermittelten Daten (Analysenzertifikat) zusammengefaßt:

Tabelle 9.4: *Daten des verwendeten Pseudoböhmits.*

Zusammensetzung		Spezifikationen	
Al ₂ O ₃	77,60 Gew.-%	BET-Oberfläche	259 m ² /g
Kohlenstoff	0,18 Gew.-%	Schüttgewicht	0,78 g/ml
SiO ₂	88 ppm	Massensummenverteilung	
Fe ₂ O ₃	22 ppm	< 40 µm	41,8%
Na ₂ O	< 10 ppm	> 90 µm	10,0%

gamma-Aluminiumoxid: γ-Al₂O₃

Gamma-Aluminiumoxid ist eine Modifikation der thermodynamisch stabilen Phase des Aluminiumoxids, dem Korund (α-Al₂O₃). Es entsteht durch die Dehydratisierung von Böhmit bzw. Pseudoböhmit bei Temperaturen oberhalb 450°C [107]. Das in dieser Arbeit verwendete γ-Al₂O₃ wurde durch 3-stündiges Kalzinieren von PURAL SB bei 500°C hergestellt. In Tabelle 9.5 sind die für dieses Produkt ermittelten Spezifikationen zusammengefaßt:

Tabelle 9.5: *Daten des verwendeten γ-Al₂O₃.*

BET-Oberfläche		215 m ² /g
Partikelgrößenverteilung	< 40 µm	51,8%
	> 90 µm	12,0%
	Medianwert d ₅₀	39 µm

Perowskitische Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid/-hydroxid

Für die Herstellung dieser katalytisch aktiven Formkörper wurden pro Versatz ca. 300 g Feststoff benutzt. Der Anteil des Trägermaterials $\text{AlO}(\text{OH})$ an der gesamten Feststoffmenge betrug stets $1/3$. Die perowskitische Aktivkomponente *TP700* wurde in veränderlichen Anteilen zugegeben und dabei entsprechend die Menge $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verringert. Die Zugabe der Essigsäure zusammen mit zusätzlichem, demineralisiertem Wasser erfolgte nach einer Mischdauer von 5 Minuten.

Tabelle 9.6: Zusammensetzung der Versätze und Bezeichnung der Katalysatoren.

Name	Versatzzusammensetzung / g							Anteil LaMnO_3 Gew.-%
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlO}(\text{OH})$	LaMnO_3 (<i>TP700</i>)	Alginate	Kieselsäu- relösung	CH_3COOH	zusätzl. Wasser	
E0	200	100	0	300 ^a				0
E2	196	98	6	300 ^a				2
E5	190	95	15	320 ^a				5
E10	170	100	30	320 ^a				10
E0KS	200	100	0	409 ^b	372 ^b		20	0
E2KS	193	100	7	409 ^b	372 ^b		20	2
E5KS	183	100	17	409 ^b	372 ^b		40	5
E10KS	167	100	33	409 ^b	372 ^b		30	10
E0HAc	200	100	0	320 ^a		10	60	0
E2HAc	194	100	6	320 ^a		10	10	2
E5HAc	185	100	15	320 ^a		10	10	5
E10HAc	170	100	30	340 ^a		10	50	10

^a Alginsäure-Ammoniumsalz : demineralisiertes Wasser = 13 : 100 (Ansatz 24 h vor Gebrauch).

^b Alginsäure-Ammoniumsalz : Kieselsäurelösung = 10 : 100 (Ansatz 24 h vor Gebrauch). Der gesamte Versatz enthält dadurch etwa 52 g $\text{Si}(\text{OH})_4$ bzw. 32 g SiO_2 .

Perowskitische Extrudate

Für die Herstellung dieser Formkörper wurden pro Versatz 50 g LaMnO_3 benutzt.

Tabelle 9.7: Zusammensetzung der Versätze und Bezeichnung der Katalysatoren.

Name	Versatzzusammensetzung / g					Anteil LaMnO_3 / Gew.-%
	LaMnO_3 (<i>TP700</i>)	Alginate	Kieselsäure -lösung	SiO_2 -Sol (Ludox)	demineral. Wasser	
E100	50	60 ^a				100
E95LU	50	60 ^a		6		95
E91LU	50	60 ^a		12		91
E87LU	50	60 ^a		18		87
E83LU	50	60 ^a		24		83
E80LU	50	60 ^a		30		80
E87KS	50	90 ^b	52 ^b		30 ^b	87
E83KS	50	95 ^b	71 ^b		14 ^b	83
E80KS	50	105 ^b	91 ^b		5 ^b	80

^a Alginsäure-Ammoniumsalz : demineralisiertes Wasser = 13 : 100 (Ansatz 24 h vor Gebrauch).

^b Alginsäure-Ammoniumsalz + Kieselsäurelösung + dem. Wasser (Ansatz 24 h vor Gebrauch).

Zur Formgebung und Charakterisierung verwendete Geräte

Tabelle 9.8: *Geräte zur Katalysatorcharakterisierung und Formgebung.*

Gerät	Ergebnis	Hersteller/Lieferant
Anlage zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode	spezifische Oberfläche	Eigenbau des Institutes
Quecksilberporosimeter	Porenradienverteilung	micromeritics, Autopore III
Röntgendiffraktometer (XRD)	Phasenidentifizierung	Siemens, Diffrac 11
Analysator der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (EDX)	Elementidentifizierung	Tracor Northern, TN-5502
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	elektronenoptische Aufnahmen	Cambridge Instruments Stereoscan S4-10
Partikelgrößenanalysator (Laserbeugung)	Partikelgrößenverteilung	Malvern, MastersizerX
Biegefestigkeitsprüfer	max. Druckkraft	Netzsch, 401
Tablettierpresse	Formgebung	Beckmann, 00-25
Rütteltisch	Beschichtung	Köttermann
Tellermischer	Versatzaufbereitung	Eirich, RO2
Hydraulische Strangpresse	Formgebung	Eigenbau des Institutes

9.1.3 Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren

Tabelle 9.9: Geräte in der Versuchsanlage mit Integralreaktor.

Gerät		Bereich	Hersteller/Lieferant
Binos	CO	0 - 0,1 Vol.-%	Leybold-Heraeus
Binos	CO	0 - 5,0 Vol.-%	Leybold-Heraeus
Binos	CO ₂	0 - 1,0 Vol.-%	Leybold-Heraeus
Binos	CO ₂	0 - 5,0 Vol.-%	Leybold-Heraeus
Druckregler (PC)	Druck	0 - 1,5 bar	Brooks Instruments
Massendurchflußregler (MFC)	N ₂	0 - 100 ml/min	Brooks Instruments
MFC	N ₂	0 - 1000 ml/min	Brooks Instruments
MFC	O ₂	0 - 300 ml/min	Brooks Instruments
Integrator 3396A			Hewlett-Packard
GC, Modell 3700			Varian
Kapillarsäule HP-FFAP, Polyethylenglykol l = 25 m, d _i = 0,2 mm, d _{Film} = 0,3 µm			Hewlett-Packard
Pantatherm KR4, 4-Kanal-Temperaturregler			Gossen
Pantatherm D4, 4-Kanal-Temperaturregler			Gossen

Tabelle 9.10: Geräte in der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor.

Gerät		Bereich	Hersteller/Lieferant
Binos	CO	0 - 0,1 Vol.-%	Rosemount
Binos	CO ₂	0 - 1,0 Vol.-%	Rosemount
Binos	CO ₂	0 - 5,0 Vol.-%	Rosemount
PC	Druck	0 - 1,5 bar	Bronkhorst, High-Tech
MFC	N ₂	0 - 10 ml/s	Bronkhorst, High-Tech
MFC	N ₂	0 - 250 ml/s	Bronkhorst, High-Tech
MFC	O ₂	0 - 100 ml/s	Bronkhorst, High-Tech
Integrator 3392A			Hewlett-Packard
GC, Modell 3700			Varian
Kapillarsäule HP-FFAP, Polyethylenglykol l = 25 m, d _i = 0,2 mm, d _{Film} = 0,3 µm			Hewlett-Packard
Pantatherm D4, 4-Kanal-Temperaturregler			Gossen

Tabelle 9.11: Für die Versuche benutzte technische Gase / benutztes Aceton.

Gas/Chemikalie	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
Sauerstoff	technisch	Messer Griesheim
Stickstoff	4.6	Messer Griesheim
Synthetische Luft	KW-frei	Messer Griesheim
Wasserstoff	3.0	Messer Griesheim
Aceton	> 99,5%	Riedel-de Haën

R+I-Fließbilder der Versuchsanlagen

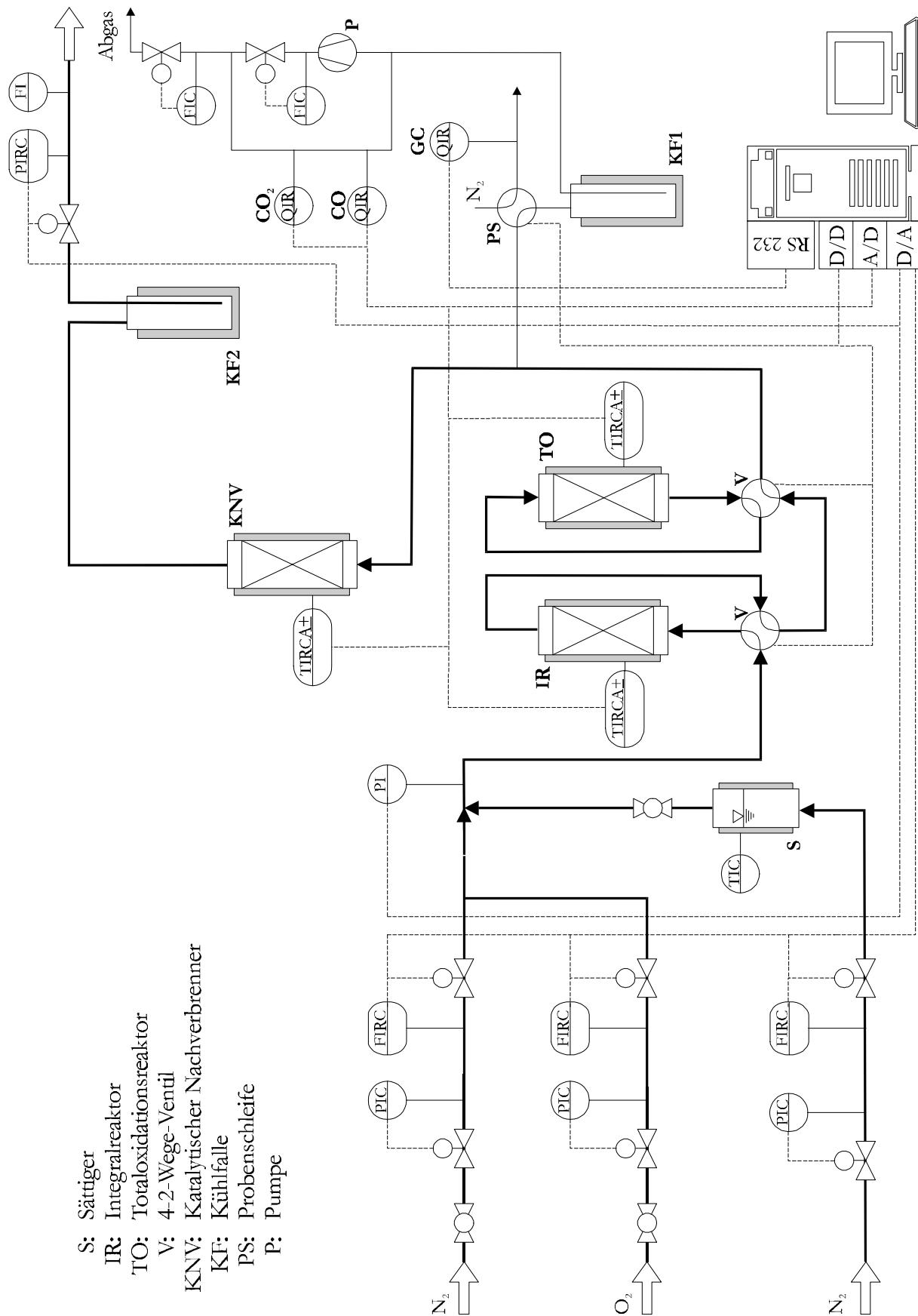


Abbildung 9.4: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Anlage mit Integralreaktor.

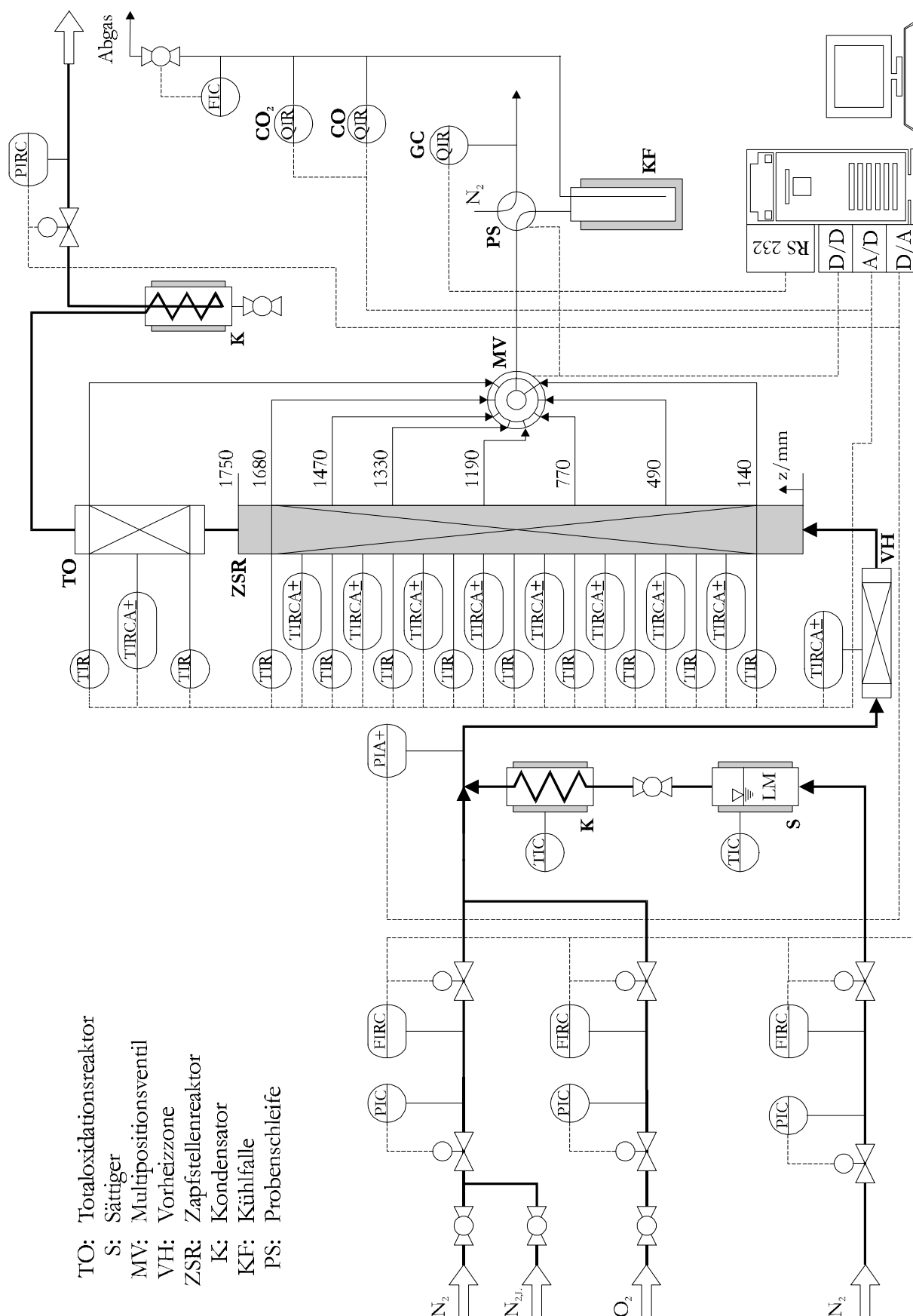


Abbildung 9.5: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Anlage mit Zapfstellenreaktor.

9.1.4 Gasanalyse

Im stationären Zustand wird das Reaktionsgeschehen durch die für einen Bilanzraum zwischen Reaktoreingang und einer Zapfstelle z definierten Größen Verweilzeit, Umsatz und normierte Konzentration beschrieben.

Der stationäre Zustand wird dann als erreicht angesehen, wenn die Standardabweichung der Mittelwerte der innerhalb von zehn Minuten kontinuierlich gemessenen Kohlendioxidkonzentration kleiner als 5% ist.

Das Bilanzraumvolumen V_{BR} ist durch den Innendurchmesser d_R des Reaktors und die Länge l_z zwischen Reaktoreingang und Zapfstelle z gegeben:

$$V_{BR} = \frac{\pi \cdot d_R^2}{4} \cdot l_z \quad (9.1)$$

Die Raumzeit wird nach Gleichung 4.1 aus dem Verhältnis Bilanzraumvolumen und dem bei Reaktortemperatur vorliegenden Volumenstrom berechnet. Der Volumenstrom ist aufgrund der Kalibrierung der Massendurchflußregler mittels eines Seifenblasenströmungsmesser bekannt.

Die Analysengaszusammensetzung wird mit zwei Methoden quantifiziert. Einerseits werden die organischen Komponenten mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) diskontinuierlich analysiert. Andererseits werden mit nichtdispersiven IR-Photometern die CO- und CO₂-Konzentrationen kontinuierlich gemessen.

Dem Gaschromatographen wird bei jeder Analyse mittels eines Probenschleifenventils ein definiertes Probenvolumen zugeführt. Das Integral der vom Flammenionisationsdetektor (FID) im Gaschromatographen erzeugten Spannung über der Zeit wird mit Hilfe eines Integrators bestimmt. Die sich ergebende Peakfläche F_i ist der Stoffmenge n_i der Substanz i in der vorgeschalteten Probenschleife (PS) proportional. Der Proportionalitätsfaktor q_i gibt die Empfindlichkeit des Detektors bezüglich der Spezies i wieder:

$$F_i = q_i \cdot n_i|_{PS} \quad (9.2)$$

Da zur Bestimmung von Umsatz und normierter Konzentration nur Stoffmengenstromverhältnisse benötigt werden, ist die Kenntnis der absoluten Stoffmenge in der Probenschleife nicht nötig. Unter Berücksichtigung, daß das Verhältnis der Stoffmengen im Reaktor gleich dem Verhältnis in der Probenschleife ist, gilt für zwei Spezies i und j :

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_j} \Big|_{\text{Reaktor}} = \frac{n_i}{n_j} \Big|_{PS} = \frac{q_j \cdot F_i}{q_i \cdot F_j} \quad (9.3)$$

Das Verhältnis der Proportionalitätsfaktoren wird nach einer von ACKMAN angegebenen Methode berechnet [108]. Dieser Methode liegt die Theorie des Flammenionisationsdetektor zugrunde, in der die Moleküle der zu analysierenden Substanz in einzelne, ionisierte Molekülinkremente zerlegt werden. Eine Substanz besitzt danach eine relative molare Anzeigeempfindlichkeit (Relative Molar Response RMR), an der jede funktionelle Gruppe eines Moleküls mit einem

bestimmten RMR-Inkrement beteiligt ist. Die Intensität des FID-Signals hängt somit in erster Linie von der Struktur der jeweiligen Substanz ab. Die RMR-Werte der einzelnen Substanzen werden zweckmäßigerweise auf eine Bezugssubstanz B bezogen (s Tabelle 9.12).

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{q_j \cdot F_i}{q_i \cdot F_j} = \frac{\text{RMR}_j / \text{RMR}_B \cdot F_i}{\text{RMR}_i / \text{RMR}_B \cdot F_j} = \frac{f_i \cdot F_i}{f_j \cdot F_j} \quad (9.4)$$

Tabelle 9.12: RMR-Werte und daraus berechnete Korrekturfaktoren (Bezug: Hexan).

Substanz i	RMR _i	f _i = RMR _B /RMR _i
Hexan (C ₆ H ₁₄)	600	1,00
Acetaldehyd (CH ₃ CHO)	100	6,00
Aceton (CH ₃ COCH ₃)	200	3,00
Acrolein (CH ₂ CHCHO)	46	13,09
Methanol (CH ₃ OH)	55	10,90
Essigsäure (CH ₃ COOH)	55	10,90
Propen (C ₃ H ₆)	278	2,16

Der Umsatz nach Gleichung 4.4 läßt sich dann wie folgt bestimmen:

$$U_{Ac,z} = \frac{\dot{n}_{Ac,ein} - \dot{n}_{Ac,z}}{\dot{n}_{Ac,ein}} = \frac{F_{Ac,ein} - F_{Ac,z}}{F_{Ac,ein}} \quad (9.5)$$

Für die normierte Konzentration nach Gleichung 4.5 ergibt sich:

$$Y_{i,z} = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_{i,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein}} = \frac{\epsilon_i \cdot f_i \cdot F_{i,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot f_{Ac} \cdot F_{Ac,ein}} \quad (9.6)$$

Aus der Kohlenstoffbilanz folgt, daß die normierte Konzentration des Kohlendioxids nach dem Totaloxidationsreaktor gleich der normierten Konzentration des Acetons am Reaktoreingang ist.

$$\sum_i Y_{i,z} = 1 = Y_{Ac,ein} = Y_{CO_2,8} \Leftrightarrow \epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein} = \dot{n}_{CO_2,8} \quad (9.7)$$

Die normierten Konzentrationen von CO₂ und CO lassen sich somit direkt aus den bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mit Hilfe der IR-Gasanalytoren gemessenen Volumenanteilen x_{i,z} bestimmen:

$$Y_{CO_2,z} = \frac{\dot{n}_{CO_2,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein}} = \frac{\dot{n}_{CO_2,z}}{\dot{n}_{CO_2,8}} = \frac{x_{CO_2,z}}{x_{CO_2,8}} \quad (9.8)$$

bzw.

$$Y_{CO,z} = \frac{\dot{n}_{CO,z}}{\epsilon_{Ac} \cdot \dot{n}_{Ac,ein}} = \frac{\dot{n}_{CO,z}}{\dot{n}_{CO_2,8}} = \frac{x_{CO,z}}{x_{CO_2,8}} \quad (9.9)$$

9.2 Charakterisierung der perowskitischen Extrudate

9.2.1 Ergebnisse hinsichtlich der Morphologie

Porenradienverteilung

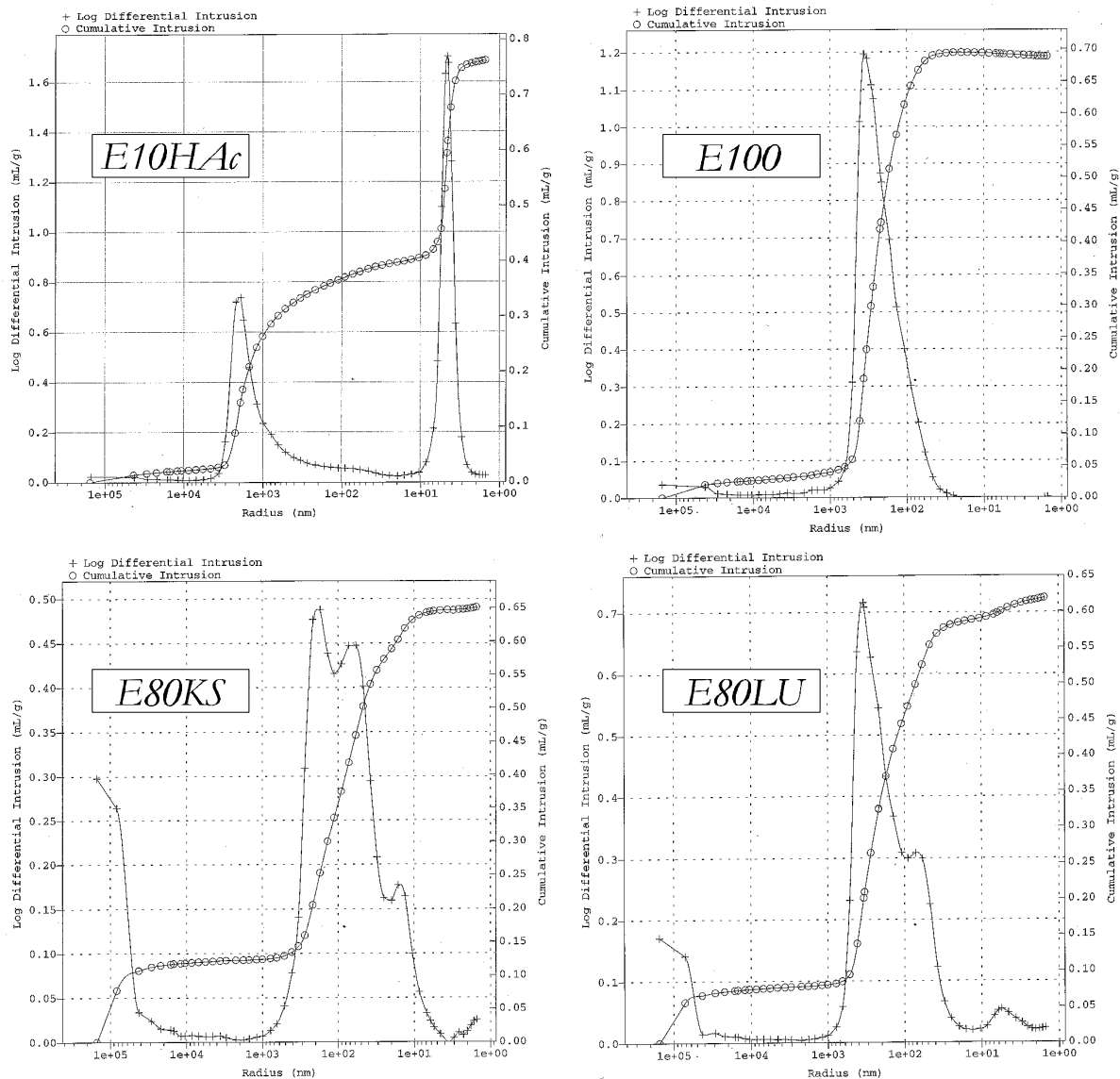


Abbildung 9.6: Porenradienverteilungen perowskitischer Extrudate; rechte Ordinaten (o): auf die Probenmenge bezogenes, intrudiertes Quecksilbervolumen, linke Ordinaten (+): differentielle Änderung dieses Volumens.

Zusammensetzung

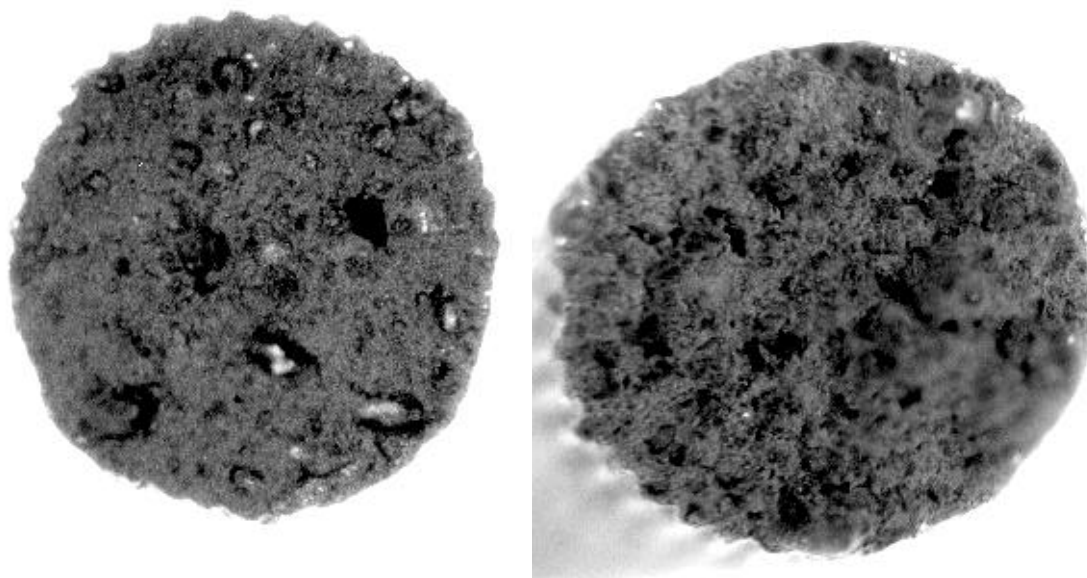


Abbildung 9.7: Bruchflächen perowskitischer Extrudate ($d = 2$ mm); LaMnO_3 -Einschlüsse (dunkler) in La-Mn-Si-O-Matrix (grau); links: E80KS, rechts: E80LU.

9.2.2 Ergebnisse hinsichtlich der Kristallstruktur

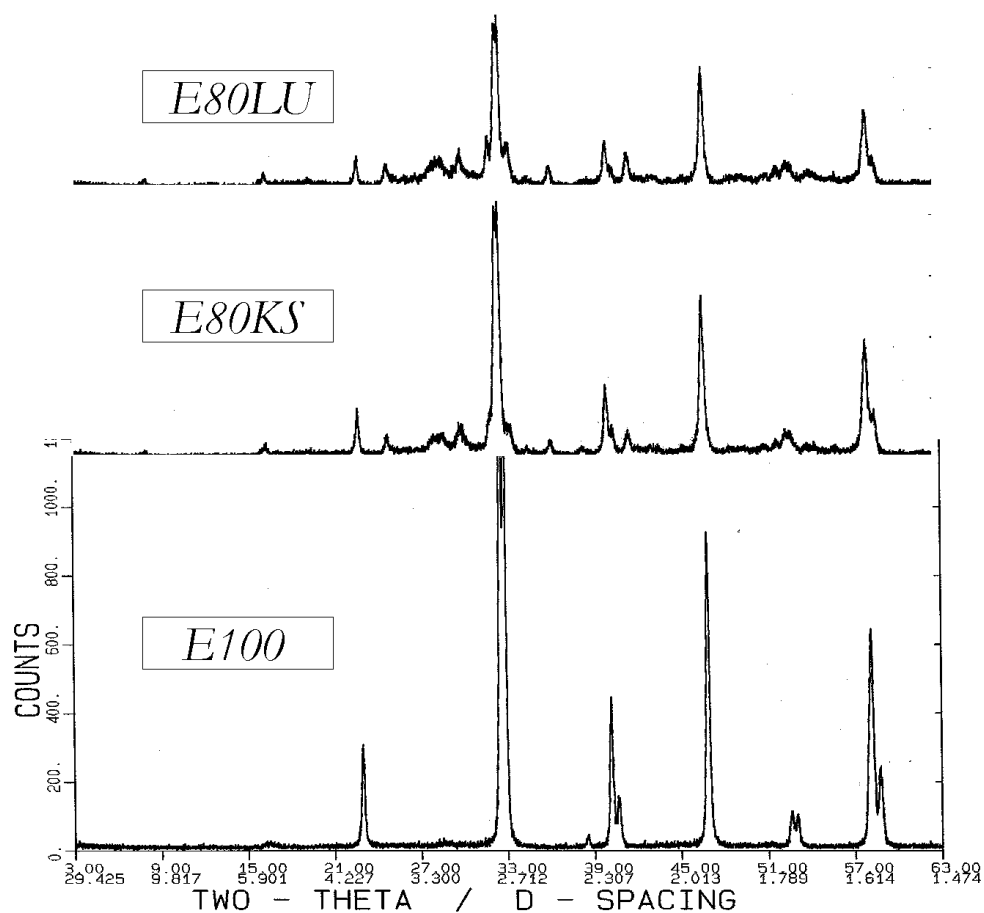


Abbildung 9.8: Röntgenbeugungsdiagramme der Kontakte E100, E80KS und E80LU.

9.3 Reaktionstechnische Untersuchungen

9.3.1 Abschätzung von Stofftransporteinflüssen

Äußerer Stofftransport

Im stationären Zustand ist die Stoffmenge Aceton, die pro Zeiteinheit vom Kern der Gasphase an die Katalysatoroberfläche diffundiert, gleich der Stoffmenge Aceton, die pro Zeiteinheit durch die chemische Reaktion umgesetzt wird.

Die Kinetik der Grenzschichtdiffusion läßt sich durch das 1. Ficksche Gesetz [109] beschreiben. Hieraus folgt:

$$(\dot{n}_{\text{Ac}})_{\text{Diffusion}} = \beta \cdot F_{\text{geo}} \cdot (c_{\text{Ac}} - \tau_{\text{Ac}}) \quad (9.10)$$

mit β : Stoffübertragungskoeffizient; $[\beta] = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 F_{geo} : geometrische Katalysatoroberfläche; $[F_{\text{geo}}] = \text{m}^2$
 c_{Ac} : Acetonkonzentration im Kern der Gasphase; $[c_{\text{Ac}}] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 τ_{Ac} : Acetonkonzentration an der Katalysatoroberfläche; $[\tau_{\text{Ac}}] = \text{dito}$

Die durch chemische Reaktion umgesetzte Stoffmenge ergibt sich aus:

$$(\dot{n}_{\text{Ac}})_{\text{Reaktion}} = m_{\text{K,FK}} \cdot k_{\text{eff}} \cdot \tau_{\text{Ac}} \quad (9.11)$$

mit $m_{\text{K,FK}}$: Masse Aktivkomponente pro Formkörper; $[m_{\text{K,FK}}] = \text{kg}$
 k_{eff} : auf die Masse Aktivkomponente bezogene, effektive Geschwindigkeitskonstante; $[k_{\text{eff}}] = \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} ergibt sich unter Berücksichtigung der stattfindenden Parallelreaktionen von Aceton (vgl. Kapitel 6.2.1). Da die Teilreaktion von Aceton zu CO_2 gebrochener Ordnung ist und somit der zugehörige kinetische Parameter nicht in die Rechnung mit einbezogen werden kann, wird eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{eff}^* hergeleitet (s. Kapitel 9.3.3). Die Temperaturabhängigkeit von k_{eff}^* kann mit dem Arrheniusansatz beschrieben werden (s. Kapitel 4.3.3). Aus den Gleichungen 9.10 und 9.11 erhält man danach für den Konzentrationsabfall des Acetons vom Kern der Gasphase zur Katalysatoroberfläche:

$$\frac{c - \tau}{c} = \frac{k_{\text{eff}}^* \cdot m_{\text{K,FK}}}{\beta \cdot F_{\text{geo}}} \quad (9.12)$$

Dieses Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des äußeren Stofftransports ist ein Maß für die Beeinflussung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransportwiderstand. Der Einfluß des äußeren Stofftransports kann vernachlässigt werden, wenn der Konzentrationsabfall klein ist.

Der Stoffübertragungskoeffizient β in einer Schüttung läßt sich nach SCHLÜNDER [110] mit Hilfe der dimensionslosen Kenngrößen Sherwood-Zahl Sh , Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc berechnen:

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot L}{D_{12}} = \text{Sh}(\text{Re}, \text{Sc}) \quad (9.13)$$

mit L : charakteristische Länge des Katalysatorkorns; $[L] = \text{m}$
 D_{12} : binärer Diffusionskoeffizient; $[D_{12}] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Für die charakteristische Länge L gilt die Beziehung:

$$L = \frac{F_{\text{geo}}}{U_s} \quad (9.14)$$

mit U_s : Umfang der Projektionsfläche in Strömungsrichtung; $[U_s] = \text{m}$

Für den Fall gasdurchströmter Festbetten wurden Gleichungen empirisch ermittelt, welche die Berechnung der Sherwood-Zahl in Abhängigkeit der Reynolds- und Schmidt-Zahl ermöglichen [109, 111]:

$$\text{Sh1} = \frac{1,15}{\sqrt{\psi_{\text{Schütt}}}} \cdot \text{Re}^{0,5} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad \text{für } 0,1 < \text{Re} < 1000 \quad (9.15)$$

$$\text{Sh2} = \frac{0,357}{\psi_{\text{Schütt}}} \cdot \text{Re}^{0,641} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad \text{für } 3 < \text{Re} < 1000 \quad (9.16)$$

$$\text{Sh3} = \frac{0,4548}{\psi_{\text{Schütt}}} \cdot \text{Re}^{0,5931} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad \text{für } \text{Re} > 10 \quad (9.17)$$

$$\text{mit } \text{Re} = \frac{u_0 \cdot L}{\psi_{\text{Schütt}} \cdot \nu} \quad (9.18)$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (9.19)$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}_0 \cdot T \cdot p_0}{A \cdot T_0 \cdot p} \quad (9.20)$$

$\psi_{\text{Schütt}}$: Porosität der Katalysatorschüttung im Reaktor; $[\psi_{\text{Schütt}}] = 1$
 ν : kinematische Viskosität des strömenden Fluids; $[\nu] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 u_0 : Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids; $[u_0] = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 A : Reaktorquerschnittsfläche; $[A] = \text{m}^2$

Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten D_{12} erfolgt ebenfalls nach empirischen Ansätzen [112]:

$$\left(\frac{D_{12}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) = \frac{1,013 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{1,75} \cdot \sqrt{\left(\frac{\text{g/mol}}{\bar{M}_1} \right) + \left(\frac{\text{g/mol}}{\bar{M}_2} \right)}}{\left(\frac{p}{\text{bar}} \right) \cdot (\nu_1^{1/3} + \nu_2^{1/3})^2} \quad (9.21)$$

In der Gleichung 9.21 stellt v das Diffusionsvolumen der Substanz dar. Dieses setzt sich additiv aus einzelnen atomaren und strukturellen Inkrementen zusammen.

Die Berechnung der Schüttungsporosität erfolgt nach folgender Formel:

$$\psi_{\text{Schütt}} = 1 - \frac{V_{\text{Schütt}}}{V_R} = 1 - \frac{m_{\text{FK}}}{A \cdot h_{\text{Schütt}} \cdot \rho_{\text{FK}}} \quad (9.22)$$

mit $V_{\text{Schütt}}$: Volumen der Katalysatorschüttung; $[V_{\text{Schütt}}] = \text{m}^3$
 $h_{\text{Schütt}}$: Höhe der Katalysatorschüttung; $[h_{\text{Schütt}}] = \text{m}$
 V_R : Reaktorvolumen, in dem sich die Schüttung befindet; $[V_R] = \text{m}^3$
 m_{FK} : Masse der eingewogenen Formkörper; $[m_{\text{FK}}] = \text{kg}$
 ρ_{FK} : Dichte eines Formkörpers; $[\rho_{\text{FK}}] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Da hier qualitativ abgeschätzt werden soll, ob die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit vom äußeren Stofftransport beeinflusst wird, kommt es nicht auf eine exakte Bestimmung des Stoffübertragungskoeffizienten an. Geprüft werden muß der kritischste Fall, der vorliegt, wenn der Übertragungskoeffizient kleine Werte annimmt. Daher ist es im Hinblick auf eine sichere Abschätzung sinnvoll zur Berechnung der Sherwood-Zahl mit Gleichung 9.17 zu rechnen, die im vorliegenden Bereich die kleinsten Werte liefert (s. Abbildung 9.9):

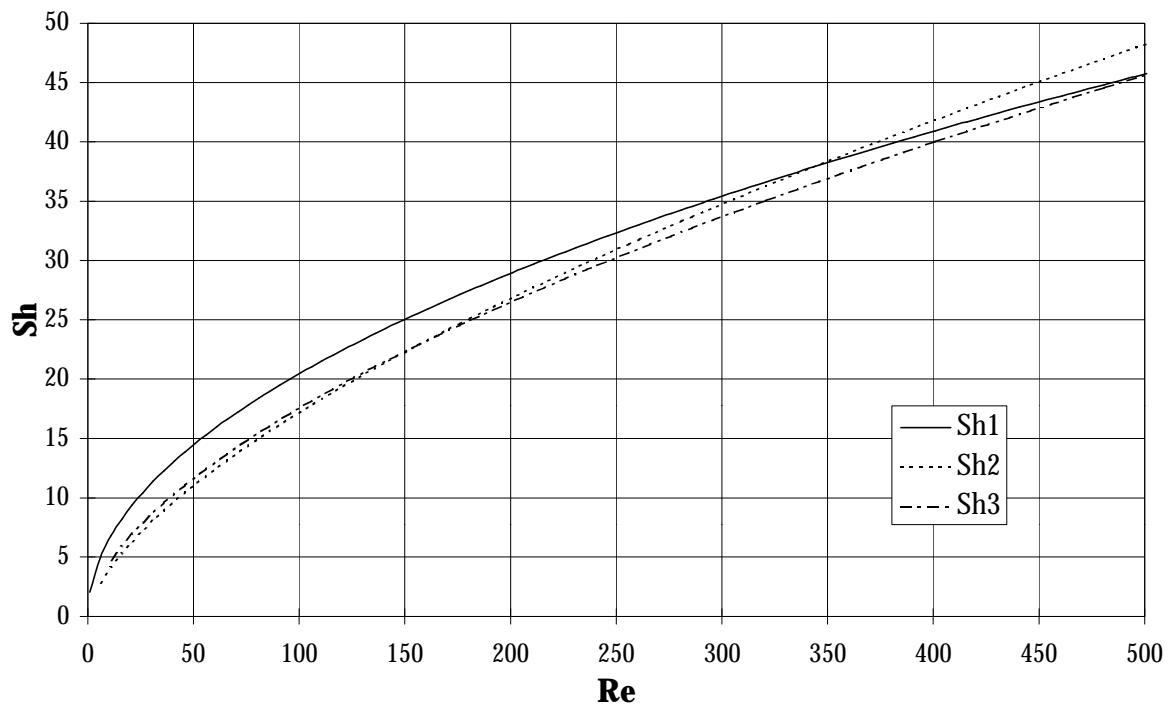


Abbildung 9.9: Sherwood-Zahl über Reynolds-Zahl; Darstellung verschiedener empirisch gefundener Beziehungen für $y_{\text{Schütt}} = 0,5$ und $Sc = 2$.

Die kritischsten Werte für den Einfluß des äußeren Stofftransports ergeben sich weiterhin, wenn die charakteristische Länge der Formkörper L , die effektive Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{eff}^* , die Masse Aktivkompo-

nente pro Formkörper $m_{K, FK}$, die Reaktortemperatur T_R große Werte annehmen und der Volumenstrom klein ist. Die Berechnungen werden im folgenden exemplarisch für den Kontakt *E91LU* bei einer Reaktortemperatur von 320°C und einem Gesamtvolumenstrom von 80 ml/s gezeigt. Extrudate, die ausgehend von $LaMnO_3$ als einzigem festen Versatzbestandteil präpariert wurden, besitzen die weitaus größte Masse Aktivkomponente pro Formkörper. Der Kontakt *E91LU* (Vollzylinder 1 mm · 5 mm) weist bei der Reaktortemperatur von 320°C die größte Aktivität auf (s. Abbildung 6.7). Für die kinematische Viskosität wird näherungsweise die von Luft [112] genommen. Die Ergebnisse der Abschätzung für diese Versuchsbedingungen, wie sie auch bei den Messungen mit den anderen Formkörpern vorlagen, sind in Tabelle 9.13 dargestellt:

Tabelle 9.13: *Abschätzung des Konzentrationsabfalls von Aceton zwischen dem Kern der Gasphase und der Oberfläche des Kontaktes E91LU.*

$T_R / ^\circ C$	320
p_R / bar	1,5
$x_{Ac, \text{ein}} / \text{Vol.-%}$	0,2
$k_{\text{eff}}^* / \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,054
$\rho_{FK} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	868
$\psi_{\text{Schütt}}$	0,45
$F_{\text{geo}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2$	1,73
$L / 10^{-3} \cdot \text{m}$	5,5
$m_{K, FK} / 10^{-6} \cdot \text{kg}$	4,55
v_{Luft}	20,1
v_{Ac}	66,9
$\bar{M}_{Ac} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	58,0
$\bar{M}_{\text{Luft}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	28,8
$D_{Ac/\text{Luft}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2,4
$v_{\text{Luft}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4,8
$u_0 / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,65
Re	166
Sc	2
Sh (nach Gl. 9.17)	26
$\beta / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,12
$\frac{c - \tau}{c}$	0,12

Aufgrund dieser Abschätzung kann der Einfluß des äußeren Stofftransports auf die Geschwindigkeit der Oxidation von Aceton vernachlässigt werden.

Innerer Stofftransport

Der innere Transportwiderstand bezieht sich auf den Stofftransport vom Rand eines porösen Katalysatorkorns durch Poren in das Innere des Korns. Einen Vergleich zwischen den Geschwindigkeiten der chemischen Reaktion und dem durch Diffusion gekennzeichneten Stofftransport liefert die Thiele-Zahl ϕ . Sie ist die Wurzel aus dem Verhältnis der Zeitkonstanten von Diffusion und Reaktion:

$$\phi = \sqrt{\frac{\tau_{\text{Diffusion}}}{\tau_{\text{Reaktion}}}} \quad (9.23)$$

Aus der Thiele-Zahl kann der Porennutzungsgrad η gebildet werden. Für η gilt bei einer Reaktion erster Ordnung und eindimensionaler Katalysatorgeometrie (ebene Platte der Dicke $2 \cdot L$):

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (9.24)$$

Der Porennutzungsgrad stellt eine Art Wirkungsgrad dar. Er ist das Verhältnis von tatsächlich umgesetzter Stoffmenge zu der Stoffmenge, welche umgesetzt wird, falls kein Stofftransportwiderstand und damit kein Gradient der Reaktantenkonzentrationen im Porengefüge vorhanden ist. Der Porennutzungsgrad ist somit stets kleiner oder gleich Eins. Zwei Grenzfälle sind von Bedeutung:

- | | |
|---------------------------------|---|
| $\phi > 3: \eta \approx 1/\phi$ | In der Pore ist ein steiler Konzentrationsgradient der betrachteten Komponente vorhanden. Die Porendiffusion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. |
| $\phi < 1: \eta \approx 1$ | Der Konzentrationsverlauf in der Pore ist nahezu ausgeglichen. Die chemische Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. |

Der Einfluß des inneren Stofftransports auf das Reaktionsgeschehen läßt sich mit Hilfe der Weisz-Zahl abschätzen:

$$Wz = \frac{L^2 \cdot \rho_K \cdot k_{\text{eff}}^* \cdot c}{D_{\text{eff}} \cdot \tau} = \phi \cdot \tanh \phi = \phi^2 \cdot \eta \quad (9.25)$$

mit D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient Aceton/Luft im Porengefüge;
 $[D_{\text{eff}}] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Für die charakteristische Länge L gilt hier:

$$L = \frac{V_{\text{FK}}}{F_{\text{geo}}} \quad (9.26)$$

Diese Vorgehensweise ist jedoch ungenau, da der genaue Wert des effektiven Koeffizienten für die Diffusion in den Poren nur abgeschätzt werden kann.

Die Kenntnis dieser Größe ist allerdings nicht nötig, sofern mit zwei Messungen, bei denen sich nur die charakteristische Länge der Formkörper unterscheidet, jeweils die effektive Geschwindigkeitskonstante bestimmt wird. Mit Hilfe des

Triangulationsverfahrens nach MARSHALL und WEISZ [113] können anhand der für verschiedene Werte der charakteristischen Länge L bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{eff}^* dann die jeweiligen Thiele-Zahlen iterativ bestimmt und hieraus nach Gleichung 9.24 anschließend die Porennutzungsgrade berechnet werden:

$$\frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{II}}} = \frac{k_{\text{eff},\text{I}}^*}{k_{\text{eff},\text{II}}^*} = \frac{\tanh \varphi_{\text{I}}}{\tanh \varphi_{\text{II}}} \cdot \frac{\varphi_{\text{II}}}{\varphi_{\text{I}}} \quad (9.27)$$

Aus der Beziehung für die Thiele-Zahl

$$\varphi^2 = \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \cdot k_{\text{eff}} \quad (9.28)$$

ergibt sich, daß das Verhältnis der Thiele-Zahlen zweier Katalysatoren gleich dem ihrer charakteristischen Längen ist:

$$\frac{\varphi_{\text{I}}}{\varphi_{\text{II}}} = \frac{L_{\text{I}}}{L_{\text{II}}} \quad (9.29)$$

Bei den untersuchten Schalenkontakten ist die verwendete Schalendicke sehr viel kleiner als der Durchmesser eines Katalysatorkorns. Bei diesen Formkörpern kann somit näherungsweise ebene Geometrie angenommen werden und die charakteristische Länge L entspricht der Schalendicke. Da bei anderen Katalysatorformen die Porennutzungsgrade im Bereich mittlerer Thiele-Zahlen von denen der hier für die Herleitung benutzten, ebenen Katalysatorgeometrie nur geringfügig abweichen, wird das Triangulationsverfahren auch für die Extrudate angewandt.

Für die Bestimmung der Porennutzungsgrade wurden bei bestimmten Reaktortemperaturen Messungen der Oxidation von Aceton an extrudierten Vollzylindern mit unterschiedlichen Durchmessern durchgeführt. So wurde einerseits die effektive Geschwindigkeitskonstante für den Kontakt *E80KS* mit einem Durchmesser von 1 bzw. 2 mm bei $T_{\text{R}} = 320^\circ\text{C}$ bestimmt. Andererseits wurde das perowskitische Extrudat *E5HAc* mit einem Durchmesser von 1, 2 bzw. 3 mm jeweils bei 290°C vermessen. In Tabelle 9.14 ist das Ergebnis zusammengefaßt, in Abbildung 9.10 graphisch verdeutlicht:

Tabelle 9.14: *Iterativ bestimmte Thiele-Zahlen und Porennutzungsgrade für perowskitische Extrudate unterschiedlicher Durchmesser bei der Oxidation von Aceton.*

Kontakt (Vollzylinder)	d / mm	L / mm	k_{eff}^* / $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	φ	η
<i>E5HAc</i> (l = 10 mm)	1	0,238	0,154	0,485	0,93
	2	0,455	0,146	0,490	0,92
	3	0,652	0,140	0,702	0,86
<i>E80KS</i> (l = 5 mm)	1	0,227	0,034	0,645	0,88
	2	0,417	0,027	1,187	0,70

Die Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß des inneren Stofftransports beim auf Aluminiumoxid/-hydroxid basierenden Kontakt *E5HAc* bis zu einem Durchmesser von 3 mm vernachlässigt werden kann. Beim perowskitischen Extrudat *E80KS* kann der diffusive Transportwiderstand im Porengefüge bereits ab einem Durchmesser von 2 mm nicht mehr vernachlässigt werden. Die für die kinetischen Messungen im Zapfstellenreaktor eingesetzten Extrudate, bei denen die perowskitische Aktivkomponente *TP700* der einzige feste Versatzbestandteil war, besaßen jedoch jeweils einen kleineren Durchmesser von 1 mm.

Bei den perowskitischen Schalenkatalysatoren ist aufgrund der dünnen Schale von LaMnO_3 auf inerten, nicht porösen Trägerkugeln ein Einfluß des inneren Stofftransportwiderstandes ebenfalls auszuschließen.

Somit können alle in dieser Arbeit bezüglich der katalytischen Eigenschaften präsentierten Ergebnisse uneingeschränkt verwendet werden.

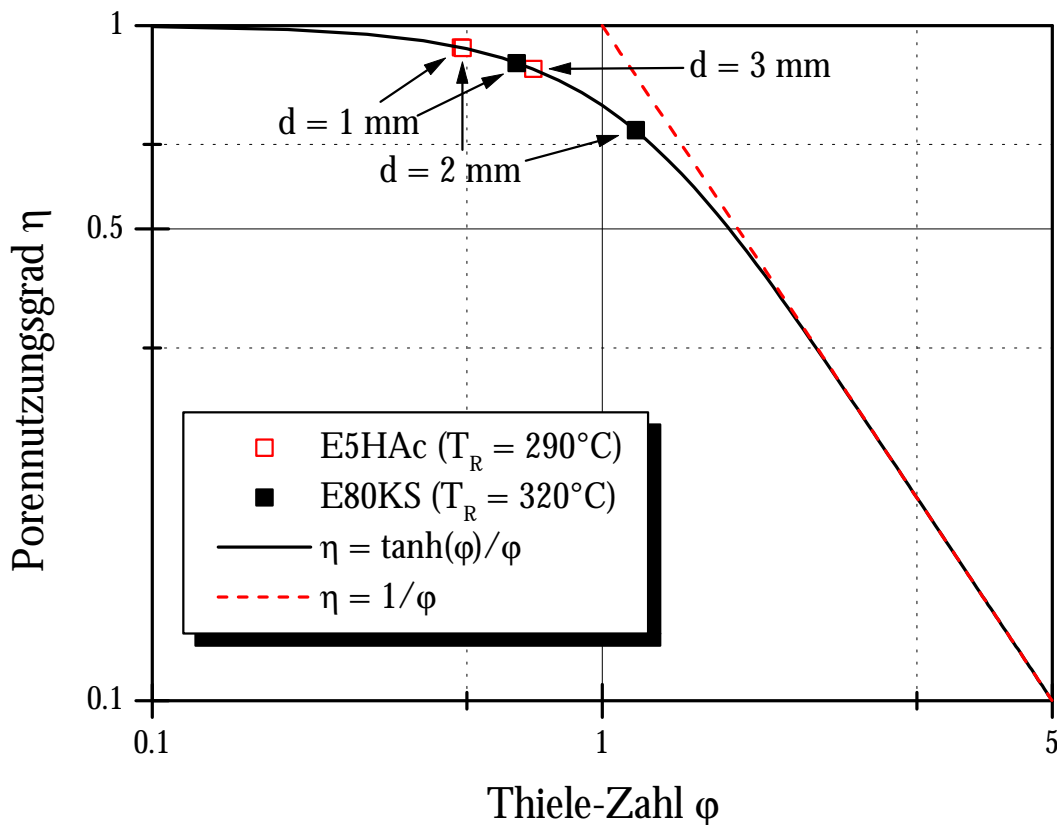


Abbildung 9.10: Porennutzungsgrad in Abhängigkeit von der Thiele-Zahl sowie diesbezüglich ermittelte Werte der perowskitischen Extrudate bei der Acetonoxidation.

9.3.2 Abschätzung von Wärmetransporteinflüssen

Bei einigen Messungen im Zapfstellenreaktor wurden die katalytisch aktiven Formkörper mit inerten Steatitkugeln verdünnt, um den ganzen Reaktor auszufüllen. Die Oxidation von Aceton fand somit nur an den relativ wenigen Kontakten in der Schüttung statt. Die Exothermie dieser Reaktion kann zu einer Temperaturerhöhung der Kontakte führen, wenn die Wärmeübertragung an die Umgebung zu gering ist. Diese Temperaturerhöhung ist um so höher, an je weniger Katalysatoren eine bestimmte Menge Aceton oxidiert wird. Da bei heterogen katalysierten Reaktionen meist nur die Temperatur des umgebenden Fluids, die sog. Reaktortemperatur T_R , gemessen werden kann, muß die Temperaturerhöhung abgeschätzt werden.

Zur Berechnung der Wärmeübertragung zwischen der Oberfläche eines einzelnen Formkörpers und des durch die Katalysatorschüttung strömenden Gases wird analog zum äußeren Stofftransport vorgegangen. Die pro Zeiteinheit am bzw. im Katalysator entstehende Wärmemenge muß im stationären Zustand gleich der Wärmemenge sein, die pro Zeiteinheit von der Katalysatoroberfläche an die Umgebung abgeführt wird. Die Temperaturerhöhung der Katalysatoroberfläche gegenüber des umgebenden Fluids läßt sich mit dem Ansatz von Fourier berechnen:

$$\Delta T = -\frac{\dot{Q}}{\alpha \cdot F} = -\frac{\sum_{ij} \Delta_R H_{ij} \cdot \dot{\xi}_{ij}}{\alpha \cdot F} \quad (9.30)$$

mit \dot{Q} : entstehende bzw. abzuführende Reaktionswärme; $[\dot{Q}] = W$
 $\Delta_R H_{ij}$: Reaktionsenthalpie der Reaktion i nach j; $[\Delta_R H_{ij}] = J \cdot mol^{-1}$
 $\dot{\xi}_{ij}$: Formelumsatz der Reaktion von i nach j; $[\dot{\xi}_{ij}] = mol \cdot s^{-1}$
 α : Wärmeübertragungskoeffizient; $[\alpha] = W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
 F : Wärmeaustauschfläche des Formkörpers mit der Gasphase;
 $[F] = m^2$

Der Wärmeübertragungskoeffizient α läßt sich mittels der Nusselt-Zahl Nu analog zum Stoffübertragungskoeffizient β berechnen [114]. Dabei sind die Funktionen $Nu = Nu(Re, Pr)$ und $Sh = Sh(Re, Sc)$ identisch, wenn statt der Schmidt-Zahl Sc die Prandtl-Zahl Pr verwendet wird (s. Anhang 9.3.1). Die beiden Kennzahlen Nu und Pr sind definiert als:

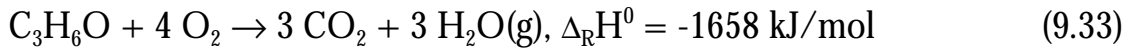
$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (9.31)$$

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad (9.32)$$

mit λ : Wärmeleitfähigkeit des Fluids; $[\lambda] = W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
 ν : kinematische Viskosität des Fluids; $[\nu] = m^2 \cdot s^{-1}$
 κ : Temperaturleitfähigkeit des Fluids; $[\kappa] = m^2 \cdot s^{-1}$

Für die kinematische Viskosität sowie die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit werden näherungsweise die Werte von Luft genommen [112]. Die charakteristische Länge wird nach Gleichung 9.14 berechnet. Als wärmeaustauschende Fläche kann die äußere Oberfläche des Formkörpers F_{geo} genommen werden.

Für die Berechnung der entstehenden Wärmemenge ist es im vorliegenden Fall sinnvoll, das Netzwerk der Oxidation von Aceton an perowskitischen Formkörpern (s. Abbildung 6.3) zu betrachten. Sowohl aufgrund der geringen Konzentration der Zwischenprodukte als auch aufgrund der betragsmäßig geringeren Wärmetönungen der partiellen Oxidationen gegenüber der vollständigen Oxidation von Aceton zu Kohlendioxid, können die Reaktionen 12, 13, 24 und 34 als Beitrag zur entstehenden Wärmemenge vernachlässigt werden. Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ der Reaktion 14 von Aceton zu CO_2 läßt sich nach dem Hess'schen Satz nach folgender Reaktionsgleichung ermitteln [115]:



Die Reaktionsenthalpie dieser Teilreaktion bei den Versuchsbedingungen kann mit dem Kirchhoffschen Gesetz berechnet werden, wobei bei dieser Abschätzung als isobare Wärmekapazität näherungsweise die von Luft genommen [112] und außerdem als temperaturunabhängig angesehen wird. Der Formelumsatz dieser Teilreaktion läßt sich aus der Definition (s. Gleichung 4.13) und dem Ansatz pseudoerster Ordnung (s. Gleichung 9.37) der Reaktionsgeschwindigkeit entnehmen:

$$r_{\text{Ac}} \equiv \frac{1}{m_K} \cdot \frac{d\xi_{\text{Ac}}}{dt} = \frac{1}{m_K} \cdot \dot{\xi}_{\text{Ac}} = k_{\text{eff}}^* \cdot c_{\text{Ac}} \quad (9.34)$$

$$\text{mit } c_{\text{Ac}} (\text{kg} / \text{m}^3) = \frac{\bar{M}_{\text{Ac}} (\text{g} / \text{mol}) \cdot p_0 (\text{bar}) \cdot x_{\text{CO}_2,8} (\text{Vol.}\%) \cdot Y_{\text{Ac}}}{R \cdot T_0 (\text{K}) \cdot \epsilon_{\text{Ac}}} \quad (9.35)$$

Somit vereinfacht sich Gleichung 9.30 zu:

$$\Delta T = - \frac{\Delta_R H_{14}(T_R) \cdot m_{K,FK} \cdot k_{\text{eff}}^* \cdot c_{\text{Ac}}}{\alpha \cdot F_{\text{geo}}} \quad (9.36)$$

Die maximale Temperaturerhöhung bei einer gegebenen Acetonkonzentration tritt also auf, wenn die Temperatur des umgebenden Fluids, die Masse Aktivkomponente pro Formkörper und die Reaktionsgeschwindigkeit der exothermen Reaktion 14 groß sowie der Wärmeübertragungskoeffizient und die geometrische Oberfläche des Formkörpers klein ist. Bei hohen Fluidtemperaturen ist zwar der Wärmeübertragungskoeffizient und damit die Wärmeabfuhr größer als bei kleinen Temperaturen. Dies wird jedoch durch die größere Geschwindigkeitskonstante und ein geringeres treibendes Temperaturgefälle mehr als kompensiert.

Die Abschätzung wird exemplarisch für den Kontakt *E91LU* durchgeführt. Dieser Kontakt besitzt die größte Aktivität bezüglich der Oxidation von Aceton aller Extrudate, die mit dem Perowskit *TP700* als einzige feste Versatzkomponente hergestellt wurden. Die Reaktorfüllungen mit diesen perowskitischen Formkörper

wurden aufgrund des sehr hohen Anteils katalytisch aktiven Materials am stärksten mit Steatitkugeln verdünnt. Bei der Ermittlung der katalytischen Eigenschaften bei der Reaktortemperatur von 320°C waren im Zapfstellenreaktor 8,8 g perowskitische Extrudate (Vollzylinder 1 mm · 5 mm) und ca. 350 g Steatitkugeln gleichmäßig zwischen der ersten und siebten Zapfstelle verteilt. Betrachtet wird die Temperaturerhöhung am Anfang der Katalysatorschüttung, da hier aufgrund der höchsten Acetonkonzentration die größte Oxidationsgeschwindigkeit vorliegt.

In der nachfolgenden Tabelle 9.15 sind die Ergebnisse der Abschätzung zusammengefaßt:

Tabelle 9.15: *Maximale Temperaturerhöhung der perowskitischen Extrudate E91LU bei der Oxidation von Aceton am Anfang der Katalysatorschüttung.*

$T_R / ^\circ\text{C}$	320
$x_{\text{Ac,ein}} / \text{Vol.}\%$	0,2
$c_{\text{Ac},0} / 10^{-3} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	5,2
$F_{\text{geo}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2$	1,73
$L / 10^{-3} \cdot \text{m}$	5,5
$c_{\text{P,Luft}} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,04
$\Delta_R H_{14}(593 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	-28919
$k_{\text{eff}}^* / \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,054
$m_{\text{K, FK}} / 10^{-6} \cdot \text{kg}$	4,55
Re	166
$v_{\text{Luft}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4,8
$\kappa_{\text{Luft}} / 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6,8
Pr	0,7
Nu (nach Gl. 9.17)	18,6
$\lambda / 10^{-3} \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	45,3
$\alpha / \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	154
$\Delta T / \text{K}$	14

Aufgrund dieser Abschätzung liegt am Kontakt *E91LU* bei den genannten Reaktionsbedingungen eine maximale Temperaturerhöhung von 14 K am Anfang der Katalysatorschüttung vor. Dies bedeutet eine, bezogen auf den gemessenen Wert, um 55% größere Geschwindigkeit der Acetonoxidation am mit reinem Aceton angeströmten Kontakt.

Mit zunehmender Reaktorlänge nimmt der Acetonumsatz stark zu. So liegt schon an der zweiten Zapfstelle oftmals ein Umsatz von ca. 50% vor. Dementsprechend deutlich nimmt die Temperaturerhöhung der Katalysatoren ab. Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei der Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der jeweiligen Formkörper die gemessenen Reaktortemperaturen näherungsweise die Reaktionstemperaturen darstellen.

9.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die Oxidation von Aceton an LaMnO_3

Aufgrund der gebrochenen Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktion r_{14} im Netzwerk der Oxidation von Aceton an perowskitischen Formkörpern (Gleichung 6.3) lassen sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_{14} nicht unmittelbar vergleichen. Aus diesem Grund wird eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{14}^* hergeleitet. Hierzu definiert man einen Ansatz erster Ordnung für die Gesamtreaktion von Aceton:

$$r_{\text{Ac}} = k_{\text{eff}}^* \cdot c_{\text{Ac}} \quad (9.37)$$

mit

$$k_{\text{eff}}^* = k_{12} + k_{13} + k_{14}^* \quad (9.38)$$

Dieser Ansatz soll für eine gegebene Verweilzeit t_V^* den gleichen Acetonumsatz U^* ergeben wie der exakte Ansatz:

$$r_{\text{Ac}} = \left[k_{12} + k_{13} + \left(\frac{k_{14}}{1 + b \cdot c_{\text{Ac}}} \right) \right] \cdot c_{\text{Ac}} \quad (9.39)$$

Unter Annahme einer idealen, stationären Pfropfströmung im Zapfstellenreaktor gilt für die Verweilzeit nach Gleichung 4.2 unter Benutzung des Umsatzes nach Gleichung 4.4:

$$t_V = \frac{m_K}{\dot{V}} = \frac{c_{\text{Ac},\text{ein}}}{-v_{\text{Ac}}} \cdot \int_0^U \frac{dU}{r_{\text{Ac}}(U)} \quad (9.40)$$

Für eine volumenbeständige Reaktion gilt weiterhin:

$$c_{\text{Ac}} = c_{\text{Ac},\text{ein}} \cdot (1 - U) \quad (9.41)$$

Setzt man in Gleichung 9.40 den Ansatz 9.37 unter Berücksichtigung der Beziehung 9.41 ein und integriert anschließend in den Grenzen $U = 0$ und $U = U^*$ ergibt sich nach einfacher, mathematischer Umwandlung eine Bestimmungsgleichung für die effektive Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{eff}^* :

$$k_{\text{eff}}^* = \frac{-\ln(1 - U^*)}{t_V} \quad (9.42)$$

Setzt man in diese Gleichung die jeweiligen Werte für die modifizierte Verweilzeit t_V und den dazugehörigen Acetonumsatz $U(t_V)$ aus den kinetischen Messungen ein, erhält man hieraus k_{eff}^* . Anschließend kann aus der Gleichung 9.38 die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{14}^* der Teilreaktion von Aceton zu Kohlendioxid berechnet werden. Nicht bei allen kinetischen Messungen wurde am Ende des Zapfstellenreaktors ein nahezu vollständiger Acetonumsatz erreicht. Um dennoch alle Messungen berücksichtigen zu können, wurde daher für die Berechnungen einheitlich $U^* = 60\%$ gewählt.

9.3.4 Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien für die partielle und vollständige Oxidation von Aceton an LaMnO_3

Tabelle 9.16: *Ermittelte Werte für die perowskitischen Schalenkontakte.*

Schalenkontakt	Frequenzfaktor		Aktivierungsenergie	
	$k_{0,ij} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$E_{A,ij} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	Oxidation			
	partiell	vollständig	partiell	vollständig
<i>SK-LU12</i>	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^9$	132	113
<i>SK-LU11</i>	$1,0 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^9$	128	113
<i>SK-LU21</i>	$3,4 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	123	112
<i>SK-HEC</i>	$4,0 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{10}$	132	122
<i>SK-GLY</i>	$7,2 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	153	153

Tabelle 9.17: *Ermittelte Werte für die perowskitischen Extrudate auf Basis von Aluminiumoxid und -hydroxid.*

Extrudat	Frequenzfaktor		Aktivierungsenergie	
	$k_{0,ij} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$E_{A,ij} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	Oxidation			
	partiell	vollständig	partiell	vollständig
<i>E2KS</i>	$8,0 \cdot 10^{11}$	$5,8 \cdot 10^{14}$	147	177
<i>E5KS</i>	$2,5 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{15}$	156	186
<i>E10KS</i>	$4,0 \cdot 10^{13}$	$6,2 \cdot 10^{17}$	171	215
<i>E2HAc</i>	$8,0 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	145	166
<i>E5HAc</i>	$1,4 \cdot 10^{15}$	$8,8 \cdot 10^{19}$	180	228
<i>E10HAc</i>	$3,7 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^{20}$	183	227
<i>E2</i>	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	190	200

Tabelle 9.18: *Ermittelte Werte für die perowskitischen Extrudate.*

Extrudat	Frequenzfaktor		Aktivierungsenergie	
	$k_{0,ij} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$E_{A,ij} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	Oxidation			
	partiell	vollständig	partiell	vollständig
<i>E80LU</i>	$7,3 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^8$	104	114
<i>E83LU</i>	$1,1 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^{10}$	126	135
<i>E87LU</i>	$1,9 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	106	108
<i>E91LU</i>	$7,4 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^7$	89	96
<i>E80KS</i>	$6,8 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^{10}$	125	139
<i>E83KS</i>	$9,9 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^{10}$	117	141
<i>E87KS</i>	$6,3 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{10}$	102	134

9.4 Häufig verwendete Formelzeichen und Symbole

Symbol	Bedeutung
A	Reaktorquerschnittsfläche
D	Diffusionskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie
F	Fläche
F_D	Druckkraft
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
I	Intensität
L	charakteristische Länge
\bar{M}	Molmasse
\dot{Q}	entstehende bzw. abzuführende Reaktionswärme
R	Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
KS	Kornselektivität
RS	Reaktorselektivität
T	Temperatur
T_{95}	Temperatur für einen Umsatz von 95%
U	Umsatz; Umfang
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
Y	normierte Konzentration
b	kinetischer Koeffizient
c	Konzentration
τ	Konzentration an der Katalysatoroberfläche
d	Durchmesser; Gitterebenenabstand
d_{50}	Medianwert
f	Korrekturfaktor
k	massenbezogene Geschwindigkeitskonstante
k_0	Frequenzfaktor der Geschwindigkeitskonstanten k
k^*	massenbezogene Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung
l	Länge
m	Masse
n	Stoffmenge
\dot{n}	Stoffmengenstrom
r	Radius; massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
p	Druck
q	Proportionalitätsfaktor
t	Zeit; Korrekturfaktor nach Goldschmidt
\hat{t}_V	mit dem Bilanzraumvolumen gebildete Raumzeit
t_V	mit der Masse Aktivkomponente gebildete, modifizierte Verweilzeit
u	Geschwindigkeit
x	Molenbruch; Substitutionsfaktor

α	Wärmeübertragungskoeffizient
β	Stoffübertragungskoeffizient
ε	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül
κ	Temperaturleitfähigkeit
λ	Sauerstoffüberschuß im Perowskit; Wellenlänge; Wärmeleitfähigkeit
ν	stöchiometrischer Faktor; kinematische Viskosität
φ	Thiele-Zahl
η	Porennutzungsgrad
ρ	Dichte
τ	Zeitkonstante
υ	Diffusionsvolumen
ξ	Reaktionslaufzahl
ψ	Porosität

Index	Bedeutung
A	Kation der perowskitischen Elementarzelle
B	Kation der perowskitischen Elementarzelle; Bezugssubstanz
Ac	Aceton
BR	Bilanzraum
FK	Formkörper
Inert	Inertmaterial
K	Aktivkomponente
PO	partiell oxidierte Produkte
R	Reaktor
S	Strömungsrichtung
Schütt	Katalysatorschüttung
aus	aus den Bilanzraum bzw. Reaktor austretend
ein	in den Bilanzraum bzw. Reaktor eintretend
eff	effektiv
geo	geometrisch
i	Komponente i; innen
j	Komponente j
ij	Reaktion von i nach j
max	maximal
z	Nummer der Zapfstelle
0	Leerrohr; Normbedingungen; Standard

Kennzahl	Bedeutung
Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Wz	Weisz-Zahl

10 Literaturverzeichnis

- [1] L.G. TEJUCA, J.L.G. FIERRO and J.M.D. TASCÓN
Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides
Adv. Catal. **36**, 237 (1989).
- [2] R. SCHNEIDER, D. KIEBLING, P. KRAAK, M. HAFTENDORN, G. WENDT
Totaloxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe an Perowskit-Katalysatoren
Chem.-Tech. **4**, 199 (1995).
- [3] H. ARAI, T. YAMADA, K. EGUCHI, T. SEIYAMA
Catalytic Combustion of Methane over various Perovskite-Type Oxides
Appl. Catal. **26**, 265 (1986).
- [4] T. SEIYAMA
Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 281 (1992).
- [5] R.J.H. VOORHOEVE
Perovskite-Related Oxides as Oxidation-Reduction Catalysts
in Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, 1977.
- [6] R.J.H. VOORHOEVE, D.W. JOHNSON JR., J.P. REMEIKA, P.K. GALLAGHER
Perovskite Oxides: Materials Science in Catalysis
Science **195**, 827 (1977).
- [7] K. WEISSERMEHL, H.-J. ARPE
Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, S. 300ff
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 4. Auflage, 1994.
- [8] D. JOST (Hrsg.)
Die neue TA-Luft
Weka Fachverlage GmbH, Kissingen, 1986.
- [9] Umweltbundesamt (Hrsg.)
Jahresbericht 1996
KOMAG Berlin-Brandenburg, 1997.
- [10] G. MÜLLER, M. ULRICH
Abtrennung und Rückgewinnung von Stoffen aus Abluft- und Abgasströmen
Chem.-Ing.-Tech. **63**, 819 (1991).
- [11] G. EIGENBERGER, U. NIEKEN
Katalytische Abluftreinigung: Verfahrenstechnische Aufgaben und neue Lösungen
Chem.-Ing.-Tech. **63**, 781 (1991).
- [12] K. FINK, W. GAJEWSKI, M. JOISTEN, R. NEUFERT, J. SPREHE, J. ZÜRBIG
Katalyse in der Abluftreinigung
Chem.-Ing.-Tech. **64**, 416 (1992).

- [13] G.-G. BÖRGER
Abscheidung organischer Dämpfe
Chem.-Ing.-Tech. **64**, 905 (1992).
- [14] P. GORDES, N. CHRISTIANSEN, E.J. JENSEN, J. VILLADSEN
Synthesis of Perovskite-Type Compounds by Drip-Pyrolysis
J. Mater. Science **30**, 1053 (1995).
- [15] H.-G. LINTZ, K. WITTSTOCK
Catalytic Combustion of Solvent-Containing Air on Base Metal Catalysts
Catal. Today **27**, 237 (1996).
- [16] C.P. KHATTAK, F.F.Y. WANG
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3, Chap. 29, S. 528ff
North-Holland Publisher, Amsterdam, 1979.
- [17] E.J. BARAN
Structural Chemistry and Physicochemical Properties of Perovskite-like Materials
Catal. Today **8**, 133 (1990).
- [18] B.C. TOFIELD, W.R. SCOTT
Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey; the Defect Structure of a Lanthanum Manganite by Powder Neutron Diffraction
J. Solid State Chem. **10**, 183 (1974).
- [19] N. YAMAZOE, Y. TERAOKA
Oxidation Catalysis of Perovskites - Relationships to Bulk Structure and Composition (Valency, Defect, etc.)
Catal. Today **8**, 175 (1990).
- [20] C.S. SWAMY, J. CHRISTOPHER
Decomposition of N_2O on Perovskite-Related Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 409 (1992).
- [21] R.J.H. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA, L.E. TRIMBLE, P.K. GALLAGHER
Perovskite-like $La_{1-x}K_xMnO_3$ and Related Compounds: Solid State Chemistry and the Catalysis of the Reduction of NO by CO and H_2
J. Solid State Chem. **14**, 395 (1975).
- [22] H. TAGUCHI, H. YOSHIOKA, D. MATSUDA, M. NAGAO
Crystal Structure of $LaMnO_{3+d}$ Synthesized Using Poly(Acrylic Acid)
J. Solid State Chem. **104**, 460 (1993).
- [23] H. TAGUCHI, H. YOSHIOKA, M. NAGAO, Y. TAKEDA
Surface Characterization of $LaMnO_{3+d}$ Powder Synthesized Using Poly(Acrylic Acid)
J. Solid State Chem. **116**, 343 (1995).
- [24] J.B. GOODENOUGH, J.M. LONGO
Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, group III, Vol. 4a, S. 126ff
Springer Verlag, New York, 1970.

- [25] J.G. BEDNORZ
Oxidische Supergitter aus dem Baukasten (Verbindungen mit Perowskitstruktur, Chamäleons der Physik)
Neue Zürcher Zeitung Nr. 266 vom 15. November 1995, S. 42.
- [26] N. CHRISTIANSEN, P. GORDES
Powder Synthesis and Tape Casting of Strontium Doped Lanthanum Manganites for SOFC Electrodes
Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, July 1991.
- [27] M. EL BAYDI, S.K. TIWARI, R.N. SINGH, J.-L. REHSPRINGER, P. CHARTIER, J.F. KOENIG, G. POILLERAT
High Specific Surface Area Nickel Mixed Oxide Powders LaNiO_3 (Perovskite) and NiCo_2O_4 (Spinel) via Sol-Gel Type Routes for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Media
J. Solid State Chem. **116**, 157 (1995).
- [28] T. KLAIBER
Fahrzeugantrieb mit PEM-Brennstoffzellen
Chem.-Ing.-Tech. **67**, 1292 (1995).
- [29] H. LANDES
SOFC-Kraftwerke für die dezentrale Energieversorgung
Chem.-Ing.-Tech. **67**, 1310 (1995).
- [30] M. FISCHER, R. KÖHNE, W. SCHURNBERGER, R. TAMME
Stationäre Chemische Energieumwandlung als Herausforderungen für den Verfahreningenieur
Chem.-Ing.-Tech. **67**, 1275 (1995).
- [31] T. TAGAWA, M. KYAW, T. HIRAMATSU, S. GOTO
Design of Electrode for Solid Oxide Fuel Cells Reactor
Solid State Ionics **106**, 227 (1998).
- [32] G. ERTL, H. KNÖZINGER, J. WEITKAMP (eds.)
Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, S. 2108
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997.
- [33] U. BALACHANDRAN, J.T. DUSEK, R.L. MIEVILLE, R.B. POEPEL, M.S. KLEEFISCH, S. PEI, T.P. KOBYLINSKI, C.A. UDOVICH, A.C. BOSE
Dense Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas
Appl. Catal. A: General **133**, 19 (1995).
- [34] J.E. TEN ELSHOF, H.J.M. BOUWMEESTER, H. VERWEIJ
Oxidative Coupling of Methane in a Mixed-Conducting Perovskite Membrane Reactor
Appl. Catal. A: General **130**, 195 (1995).
- [35] G. PARRAVANO
Ferroelectric Transitions and Heterogeneous Catalysis
J. Chem. Phys. **20**, 342 (1952).

- [36] D.B. MEADOWCROFT
Low-Cost Oxygen Electrode Material
Nature (London) **226**, 847 (1970).
- [37] W.F. LIBBY
Promising Catalyst for Auto Exhaust
Science **171**, 499 (1971).
- [38] J. SPIVEY
Complete Catalytic Oxidation of Volatile Compounds
Catal. (London) **8**, 157 (1989).
- [39] J. SPIVEY, J. BUTT
Literature Review: Deactivation of Catalysts in the Oxidation of Volatile Organic Compounds
Catal. Today **11**, 465 (1992).
- [40] J.L.G. FIERRO
Composition and Structure of Perovskite Surfaces
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 195 (1992).
- [41] L. WAN
Poisoning of Perovskite Oxides by Sulfur Dioxide
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 145 (1992).
- [42] D.B. HIBBERT
Reduction of Sulfur Dioxide on Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 391 (1992).
- [43] R.J.H. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA, L.E. TRIMBLE
Defect Chemistry and Catalysis in Oxidation and Reduction over Perovskite-Type Oxides
Ann. N.Y. Acad. Sci. **272**, 3 (1976).
- [44] R.J.H. VOORHOEVE, L.E. TRIMBLE, C.P. KHATTAK
Exploration of Perovskite-like Catalysts: Ba_2CoWO_6 and Ba_2FeNbO_6 in NO Reduction and CO Oxidation
Mat. Res. Bull. **9**, 655 (1974).
- [45] R.J.H. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA, P.E. FREELAND, B.T. MATTHIAS
Rare-Earth Oxides of Manganese and Cobalt Rival Platinum for the Treatment of Carbon Monoxide in Auto Exhaust
Science **177**, 353 (1972).
- [46] T. NAKAMURA, M. MISONO, Y. YONEDA
Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$
Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 394 (1982).
- [47] T. NAKAMURA, M. MISONO, Y. YONEDA
Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$
J. Catal. **83**, 151 (1983).

- [48] T. SEIYAMA, N. YAMAZOE, K. EGUCHI
Characterization and Activity of Some Mixed Metal Oxide Catalysts
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **24**, 19 (1985).
- [49] J.G. MCCARTY, H. WISE
Perovskite Catalysts for Methane Combustion
Catal. Today **8**, 231 (1990).
- [50] L. WACHOWSKI
The Activity of LaMeO_3 Oxides Obtained by Various Methods for the Catalytic Oxidation of CO and 1-Butene
Z. phys. Chemie Leipzig **269**, 743 (1988).
- [51] T. NITADORI, T. ICHIKI, M. MISONO
Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO_3) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Role of the A- and B-Site Ions
Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, 621 (1988).
- [52] M.S. ISLAM, M. CHERRY, L.J. WINCH
Defect Chemistry of LaBO_3 ($B = \text{Al, Mn, Co}$) Perovskite-Type Oxides, Relevance to Catalytic and Transport Behaviour
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 479 (1996).
- [53] B. VISWANATHAN
CO Oxidation and NO Reduction on Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 337 (1992).
- [54] Y. TERAOKA, K. NAKANO, W. SHANGGUAN, S. KAGAWA
Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulate over Perovskite-Related Oxides
Catal. Today **27**, 107 (1996).
- [55] T. NITADORI, M. MISONO
Catalytic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr, Ce}$) and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$
J. Catal. **93**, 459 (1985).
- [56] H. YASUDA, Y. FUJIWARA, N. MIZUNO, M. MISONO
Oxidation of Carbon Monoxide on $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ Perovskite-Type Mixed Oxides
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 1183 (1994).
- [57] P.K. GALLAGHER, D.W. JOHNSON, E.M. VOGEL
Preparation, Structure, and Selected Catalytic Properties of the System $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$
J. Amer. Ceram. Soc. **60**, 28 (1977).
- [58] N. GUILHAUME, M. PRIMET
Three-Way Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity of $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{3+d}$
J. Catal. **165**, 197 (1997).
- [59] H. MEYE, E. SCHUBERT, A. REINSTORF, F. HOHLFELD
Katalysator zur Oxidation organischer Verbindungen
Offenlegungsschrift DE 42 17 339 A1 (1993).

- [60] R. SCHNEIDER, D. KIEBLING, R. HERZSCHUH, G. WENDT
Total Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons on LaMnO₃ Perovskite Type Catalysts
React. Kinet. Catal. Lett. **2**, 245 (1997).
- [61] G. WENDT, M. HACKENBERGER, D. KIEBLING, R. SCHNEIDER, P. KRAAK
Perovskite-Type Oxide Catalysts for the Total Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons
11th Int. Congress Catal., Oxidation Catalysis Po-274, Baltimore, 1996.
- [62] T. SHIMIZU
Partial Oxidation of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds on Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 355 (1992).
- [63] K. ICHIMURA, Y. INOUE, I. YASUMORI
Hydrogenation and Hydrogenolysis of Hydrocarbons on Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 301 (1992).
- [64] J.L.G. FIERRO
Hydrogenation of Carbon Oxides over Perovskite-Type Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 321 (1992).
- [65] N. GUNASEKARAN, J.J. CARBERRY, R. DOSHI, C.B. ALCOCK
Catalytic Hydrogenation of Propylene over Perovskite-Type Oxides La_{0.8}Sr_{0.2}MO_{3-d}
(M = Cr, Mn, Fe, Co, or Y)
J. Catal. **146**, 583 (NOTE) (1994).
- [66] K.R. THAMPI, M.S. RAO, W. SCHWARZ, M. GRÄTZEL, J. KIWI
Preparation of SrTiO₃ by Sol-Gel-Techniques for the Photoinduced Production of H₂ and Surface Peroxides from Water
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **84**, 1703 (1988).
- [67] T.R.N. KUTTY, M. AVUDAITHAI
Photocatalysis on Fine Powders of Perovskite Oxides
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 355 (1992).
- [68] J. TWU, P.K. GALLAGHER
Preparation of Bulk and Supported Perovskites
Catal. Rev. Sci. Eng. **34**, 1 (1992).
- [69] N. GUNASEKAN, S. SADDAWI, J.J. CARBERRY
Effect of Surface Area on the Oxidation of Methane over Solid Oxide Solution Catalyst La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃
J. Catal. **159**, 107 (1996).
- [70] V.G. MILT, R. SPRETZ, M.A. ULLA, E.A. LOMBARDO, J.L.G. FIERRO
The Nature of Active Sites for the Oxidation of Methane on La-Based Perovskites
Catal. Lett. **42**, 57 (1996).
- [71] D.W. JOHNSON, P.K. GALLAGHER, F. SCHREY, W.W. RHODES
Preparation of High Surface Area Substituted LaMnO₃ Catalysts
Amer. Cer. Soc. Bull. **55**, 520 (1976).

- [72] T. HIBINO, K. SUZUKI, K. USHIKI, Y. KUWAHARA, M. MIZUNO
Ultra-Fine Grinding of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Oxide by Vibration Mill
Appl. Catal. A: General **145**, 297 (1996).
- [73] H.-G. LINTZ, K. WITTSTOCK
Catalytic Combustion of Solvent Containing Air on Base Metal Catalysts
Catal. Today **29**, 457 (1996).
- [74] P.N. TRIKALITIS, P.J. POMONIS
Catalytic Activity and Selectivity of Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x}^{3+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_3$ for the Transformation of Isopropanol
Appl. Catal. A: General **131**, 309 (1995).
- [75] K.S. SONG, S.K. KANG, S.D. KIM
Preparation and Characterization of $\text{Ag}/\text{MnO}_x/\text{Perovskite}$ Catalysts for CO Oxidation
Catal. Lett. **49**, 65 (1997).
- [76] S. CHE, O. SAKURAI, K. SHINOZAKI, N. MIZUTANI
Particle Structure Control through Intraparticle Reactions by Spray Pyrolysis
J. Aerosol Sci. **29**, 271 (1998).
- [77] A. GONZÁLES, E.M. TAMAYO, A.B. PORTER, V.C. CORBERÁN
Synthesis of High Surface Area Perovskite Catalysts by Non-Conventional Routes
Catal. Today **33**, 361 (1997).
- [78] J. KIRCHNEROVA, D. KLVANA, J. VAILLANCOURT, J. CHAOUKI
Evaluation of some Cobalt and Nickel Based Perovskites Prepared by Freeze-Drying as Combustion Catalysts
Catal. Lett. **12**, 77 (1993).
- [79] A. BAIKER, P.E. MARTI, P. KEUSCH, E. FRITSCH, A. RELLER
Influence of the A-Site Cation in ACoO_3 ($A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) Perovskite-Type Oxides on Catalytic Activity for Methane Combustion
J. Catal. **146**, 268 (1994).
- [80] M. HACKENBERGER, K. STEPHAN, D. KIEBLING, W. SCHMITZ, G. WENDT
Influence of the Preparation Conditions on the Properties of Perovskite-Type Oxide Catalysts
Solid State Ionics **101-103**, 1195 (1997).
- [81] H. TAGUCHI, S. MATSU-URA, M. NAGAO, T. CHOSO, K. TABATA
Synthesis of LaMnO_{3+d} by Firing Gels Using Citric Acid
J. Solid State Chem. **129**, 60 (1997).
- [82] M. STOJANOVIC, R.G. HAVERKAMP, C.A. MINS, H. MOUDALLAL, A.J. JACOBSON
Synthesis and Characterization of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide Catalysts
J. Solid State Chem. **165**, 315 (1997).

- [83] E. KRAUSE, I. BERGER, W. SCHULLE, T. PAUL
Technologie der Keramik: Mechanische Prozesse, Band 2
VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1982.
- [84] G. ERTL, H. KNÖZINGER, J. WEITKAMP (eds.)
Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, S. 1559ff
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997.
- [85] W. SCHULLE, R. BARTUSCH
Beitrag zur rheologischen Charakterisierung bildsamer keramischer Massen
Keram. Zeitschrift **36**, 524 (1984).
- [86] J.F. WHITE, A.L. CLAVEL
Extrusion Properties of Non-Clay Oxides
Ceram. Bull. **42**, 698 (1963).
- [87] W.H. STOEPLER, K.K. UNGER
The Properties of Commercial Alumina Base Materials and their Effect on the Manufacture of Active Porous Alumina Supports by Means of Extrusion
Stud. Surf. Sci. Catal. **16** (Preparation of Catalysts III), 643 (1983).
- [88] A. ROTH
Herstellung und Eigenschaften katalytischer Festbetten mit unterschiedlicher Packungsstruktur
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [89] L.A. ISUPOVA, V.A. SADYKOV, L.P. SOLOVYOVA, M.P. ANDRIANOVA, V.P. IVANOV, G.N. KRYUKOVA, V.N. KOLOMIICHUK, E.G. AVVAKUMOV, I.A. PAULI, O.V. ANDRYUSHKOVA, A.YA. ROZOVSKII, V.F. TRETYAKOV
Monolithe Perovskite Catalysts of Honeycomb Structure for Fuel Combustion
Stud. Surf. Sci. Catal. **91** (Preparation of Catalysts VI), 231 (1994).
- [90] L.A. ISUPOVA, V.A. SADYKOV, S.F. TIKHOV, O.N. KIMKHAI, O.N. KOVALENKO, G.N. KUSTOVA, I.A. OVSYANNIKOVA, Z.A. DOVBII, G.N. KRYUKOVA, A.YA. ROZOVSKII, V.F. TRETYAKOV, V.V. LUNIN
Monolithe Perovskite Catalysts for Environmentally Benign Fuels Combustion and Toxic Wastes Incineration
Catal. Today **27**, 249 (1996).
- [91] W. BURCKHARDT, G. WINTERSTEIN
Ceramic Catalysts for Environmental Protection
Ceram. Trans. **61** (Env. Issues and Waste Management Tech.), 35 (1995).
- [92] K. GRASS
Synergismus von Platin und Zinndioxid bei der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid bei Umgebungstemperaturen
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [93] P. SALOMONSEN, T. GRIFFIN, B. KASEMO, V. SCHERER
Aktivität von Metalloxid-Katalysatoren auf Perowskit-Basis
Chem.-Ing.-Tech. **65**, 566 (1993).

- [94] O. PODYACHEVA, A. KETOV, Z. ISMAGILOV, V. USHAKOV, A. BOS, H. VERINGA
Metal Foam Supported Perovskite Catalysts
React. Kin. Catal. Lett. **60**, 243 (1997).
- [95] GMEHLIN
Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltenenerdenelemente Teil C2, Mangan Teil C3
Verlag Springer, Berlin-Heidelberg, 8. Auflage, 1974.
- [96] DR. OTTO-ALBRECHT NEUMÜLLER
Römpps Chemie-Lexikon, Band 2: Cm - G, S. 1504
Franck'sche Verlagshandlung, 8. Auflage, 1981.
- [97] K. WITTSTOCK
Untersuchung der Zwischenproduktbildung bei der katalytischen Nachverbrennung von Lösemitteldämpfen in Abluftströmen
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [98] J.F. LE PAGE
Catalyse de Contact (Conception, Préparation et Mise en Oeuvre des Catalyseurs Industriels), S. 210ff
Institut Français du Pétrole, Éditions technip, Paris, 1978.
- [99] L. RIEKERT
Observation and Quantification of Activity and Selectivity of Solid Catalysts
Appl. Catal. **15**, 89 (1985).
- [100] L. RIEKERT
Möglichkeiten und Grenzen deduktiven Vorgehens bei der Entwicklung technischer Katalysatoren
Chem.-Ing.-Tech. **53**, 950 (1981).
- [101] M. KOTTER
Beeinflussung der Aktivität und Selektivität von Tränkkatalysatoren durch die topographische Verteilung der Aktivkomponente
vt-verfahrenstechnik® **17**, 639 (1983).
- [102] B. BUNDAY
Basic Optimization Methods, S. 37ff
Edward Arnold, London, 1984.
- [103] BRONSTEIN-SEMENDJAJEW
Taschenbuch der Mathematik, S. 808ff
Verlag Harri Deutsch, 22. Auflage, 1995
- [104] HOLLEMANN-WIBERG
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S. 877ff, S. 760f
Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 91.-100. Auflage, 1985.

- [105] G. ERTL, H. KNÖZINGER, J. WEITKAMP (eds.)
Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, S. 414f
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997.
- [106] B. SCHEPERS, H.D. NEUWINGER, R. SROKA in
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 7, S. 298
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1973.
- [107] W.H. STOEPLER
Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften von Aluminiumoxiden und ihrem Extrusionsverhalten bei der Herstellung von aktiven, porösen Aluminiumoxidträgern
Dissertation, Universität Mainz, 1983.
- [108] R. ACKMAN
Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Aliphatic Hydrocarbons
J. of Gaschromatography **2**, 173 (1964).
- [109] M. BAERNS, H. HOFMANN, A. RENKEN
Chemische Reaktionstechnik, S. 67ff, S. 94
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- [110] E.-U. SCHLÜNDER
Einführung in die Stoffübertragung, S. 114
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [111] J.J. CARBERRY
Chemical Reaction and Engineering
Dekker, New York, 1987.
- [112] VDI-WÄRMEATLAS
Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Abschnitte Da33, Db22-27, Dc4
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 6. Auflage, 1991.
- [113] J. MARSHALL, P. WEISZ
Determination of Diffusivities in Catalyst Particles
J. Catal. **111**, 460 (1988).
- [114] E.-U. SCHLÜNDER
Einführung in die Wärmeübertragung, S. 79ff
Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig, 5. Auflage, 1986.
- [115] I. BARIN
Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, S. 265, 272, 650; Part II, S. 1093
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage, 1993.

